N° d'ordre : 262 /E

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR OBTENIR LE

GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Françoise REISS-HUSSON

PREMIÈRE THESE

STRUCTURE DES SOLUTIONS MICELLAIRES DE QUELQUES SYSTÈMES AMPHIPHILE-EAU

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 28 octobre 1963 devant la Commission d'Examen :

MM S. GOLDSZTAUB . . . . . Président

H. BENOIT, V. LUZZATI } Examinateurs

A. GUINIER Invité

THÈSES

PRÉSENTÉES

À LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR OBTENIR LE

GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Françoise REISS-HUSSON

PREMIÈRE THÈSE

STRUCTURE DES SOLUTIONS MICELLAIRES DE QUELQUES SYSTÈMES AMPHIPHILE-EAU

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 27 octobre 1961 devant la Commission d'Examen

MM. L. COULOMB ..... Président

H. BENOIT
V. LUZZATI
A. DERVER

N° d'ordre :

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR OBTENIR LE

GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Françoise REISS-HUSSON

PREMIÈRE THESE

STRUCTURE DES SOLUTIONS MICELLAIRES DE QUELQUES SYSTÈMES AMPHIPHILE-EAU

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 28 octobre 1963 devant la Commission d'Examen :

MM S. GOLDSZTAUB . . . . . Président

H. BENOIT, V. LUZZATI } Examinateurs

A. GUINIER Invité

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

A la mémoire de ma mère,

à mes parents,

à Claude.

A Monsieur Vittorio LUZZATI

AVANT - PROPOS

Ce travail a été effectué de 1959 à 1963, sous les auspices du Centre National de la Recherche Scientifique, au Centre de Recherches sur les Macromolécules, à Strasbourg.

Je tiens à assurer de ma profonde gratitude M. le Professeur Charles SADRON, Directeur de ce laboratoire, et M. le Professeur Henri BENOIT, Directeur-Adjoint, qui m'y ont accueillie avec bienveillance.

Tout au long de ce travail, M. Vittorio LUZZATI, Directeur de Recherches au C.N.R.S., m'a fait bénéficier de son expérience et de ses conseils. Ses suggestions et ses critiques m'ont bien souvent été une aide et un encouragement, et je suis heureuse de pouvoir lui exprimer ici ma reconnaissance.

Il m'est agréable de reconnaître que mon travail a été facilité parce qu'il s'est effectué au sein d'une équipe de recherches : la technique que j'ai utilisée a été mise au point en commun, et les travaux de mes camarades m'ont donné d'utiles indications. Aussi, j'exprime des remerciements sincères à tous mes camarades du Service de Rayons X. Parmi eux, je remercie tout particulièrement MM. Henri MUSTACCHI et Antoine SKOULIOS, qui ont contribué par leurs travaux à la genèse du mien, et m'ont aidéede leurs conseils amicaux ; et Mlle Brigitte SCHERMUTZKI, MM. Eugène CARPELS et Michel CHANUT, dont la collaboration technique m'a été précieuse.

Enfin, j'associe en une même pensée amicale tous les membres du Centre de Recherches sur les Macromolécules, chercheurs et techniciens, qui ont contribué à l'acoomplissement de ce travail.

FACULTE DES SCIENCES DE

L'UNIVERSITE DE STRASBOURG

Doyen : Professeur G. MILLOT

Doyens honoraires : A. DANJON, A. KIRRMANN, P. LACROUTE, H.J.MARESQUELLE, J.H. VIVIEN.

Professeurs honoraires : Ed. BAUER, P. de BEAUCHAMP, L. BOUNOURE, H. CARTAN, G. CERF, Cl. CHABAUTY, A. CHRETIEN, A. DANJON, J. DENY, Ch. EHRESMANN, M. FRECHET, H. GAULT, L. HACKSPILL, A. HEE, R. HOCART, A. KIRRMANN, G. LEMEE, P. L'HERITIER, A. LICHNEROWICZ, L. NEEL, H. OLLIVIER, G. RIBAUD, Ch. SADRON, E. TERROINE, R. THIRY, H. VILLAT, Et. WOLFF, J. YVON.

Maître de Conférences honoraire : R. WEIL.

Professeurs :

H. WEISS	T.	Physicochimie des Hydrocarbures
G. HUGEL	T.	Chimie du Pétrole
H.J. MARESQUELLE	T.	Biologie végétale
A. ROUSSEL	T.	Calcul différentiel et intégral et théorie des fonctions
H. FORESTIER	T.	Chimie générale
J. ROTHE	T.	Physique du Globe
P. LACROUTE	T.	Astronomie
J.H. VIVIEN	T.	Zoologie et embryologie expérimentale
L. BOISSELET	T.	Chimie analytique du Pétrole
A. MAILLARD	T.T.P.	Chimie
S. GORODETZKY	T.	Physique générale et Physique nucléaire
L. SACKMANN	T.T.P.	Mécanique des Fluides
J. BYE	T.	Chimie minérale et Chimie physique
R. LOMBARD	T.	Chimie organique
Mlle PEREY M.	T.	Chimie nucléaire
Ph. PLUVINAGE	T.	Physique expérimentale
S. GOLDSZTAUB	T.	Minéralogie et Pétrographie
P. JOLY	T.	Biologie générale
H. BENOIT	T.	Physicochimie macromoléculaire
J.L. KOSZUL	T.	Topologie
P. CUER	T.	Physique générale et Physique corpusculaire
G. MILLOT	T.	Géologie et Paléontologie
R. LECOLAZET	T.T.P.	Physique du Globe
H. SAUCIER	T.T.P.	Minéralogie
R. ROHMER	T.	Chimie minérale
Mlle GILLET S.	T.T.P.	Paléontologie
Mlle GAGNIEU A.	T.T.P.	Botanique
R. THOM	T.	Analyse supérieure
S. NIKITINE	T.	Physique générale
F. STUTINSKY	T.	Physiologie générale
B. WURTZ	P.S.C.	Chimie Biologique
J. BRENET	T.T.P.	Chimie Physique
G. OURISSON	T.T.P.	Chimie
Fr. STEPHAN	P.S.C.	Zoologie
Cl. LEVI	T.T.P.	Biologie générale
A. COCHE	T.T.P.	Physique nucléaire
R. CERF	T.T.P.	Physique
M. BERGER	T.T.P.	Mathématiques

J. FRENKEL	T.T.P.	Mathématiques
P. TAGLANG	T.	Physique
J.P. LONCHAMP	P.S.C.	Physique
J. BOSCHER	P.S.C.	Mécanique des Fluides
A. DELUZARCHE	T.T.P.	Chimie
J.B. DONNET	T.T.P.	Chimie Physique
R. ARMBRUSTER	P.S.C.	Physique
A. ROCHE	P.S.C.	Physique du Globe
L. HIRTH	T.	Microbiologie
J. YOCCOZ	T.	Physique théorique
A. SIGOT	P.S.C.	Zoologie
J. COGNE	P.S.C.	Géologie
A. FUCHS	T.	Mécanique rationnelle
A. GALLMANN	P.S.C.	Physique
P. MIALHE	T.T.P.	Physiologie animale
J.P. EBEL	T.	Chimie biologique
J. PARROD	P.S.C.	Chimie
R. WEY	P.S.C.	Chimie
Mme MAGNAC D.	T.T.P.	Physique
M. DAUNE	P.S.C.	Physique
J.P. ADLOFF	P.S.C.	Chimie nucléaire
J. LEVISALLES	P.S.C.	Chimie
D. BERNARD	T.T.P.	Méthodes Mathématiques dela Physique
G. LAPRAZ	P.S.C.	Botanique
M. ZISMAN	P.S.C.	Mathématiques
E. DANIEL	P.S.C.	Physique
P. CHEVALLIER	P.S.C.	Physique

Maîtres de Conférences

J. WUCHER	Physique
Mme BRINI M.	Chimie
J. GREMILLARD	Mathématiques
G. PERNY	Physique
R. BARO	Physique
H. DANAN	Physique
F. NORGUET	Mathématiques
J. LERAY	Physique
H. DURANTON	Botanique
R. WEISS	Chimie
P. CARTIER	Mathématiques
J.P. SCHWING	Chimie
M. SIESKIND	Physique
G. MONSONEGO	Physique mathématique
P. GABRIEL	Mathématiques
L. CAPELLA	Minéralogie

Secrétaire : G. SAINT-PE

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION 1

HISTORIQUE et BIBLIOGRAPHIE 5

1) La concentration micellaire critique 5

2) Les différents modèles de structure 8

3) Forme et masse des micelles, aux concentrations voisines de la c.m.c. 11

- Diffusion de la lumière
- Techniques hydrodynamiques

4) Structure des solutions micellaires aux concentrations élevées 15

- Techniques hydrodynamiques et optiques
- Diffusion des rayons X

ETUDE THEORIQUE DE LA DIFFUSION DES RAYONS X AUX PETITS ANGLES 22

1) Détermination de la loi de diffusion 24

a) Diffusion par un grain de matière
b) Diffusion par un échantillon plan
c) Intensités normées

2) Interprétation des fonctions $i_n(s)$ et $j_n(s)$ 34

a) Cas général
b) Milieu à plusieurs densités uniformes
c) Diffusion par un ensemble de particules

3) Application aux solutions micellaires 44

a) Analyse de l'intégrale totale des courbes de diffusion
b) Analyse du comportement asymptotique

TECHNIQUE EXPERIMENTALE 51

1) Préparation des solutions micellaires 51

2) Appareillage 53

a) Appareillage cristallographique

b) Cellule porte-échantillon

3) Dépouillement des résultats 58

RESULTATS EXPERIMENTAUX et INTERPRETATION 60

- Données expérimentales

a) Volumes spécifiques partiels

b) Diffusion des rayons X

- Schéma d'interprétation 69

- Interprétation 73

I Laurylsulfate de sodium 73

A) 70° 73

B) 27° 80

C) Remarques sur la précision 83

II Savons de sodium saturés 84

III Bromure de cétyltriméthylammonium 91

A) 70° et 50° 91

B) 27° 94

IV Oléate de sodium 27° 97

V Chlorure de cétyltriméthylammonium 99

DISCUSSION 103

APPENDICES 110

REFERENCES 117

INTRODUCTION

Depuis une dizaine d'années, la structure des phases colloïdales des amphiphiles est l'objet des recherches d'une équipe de chercheurs, appartenant au Service de Rayons X du Centre de Recherches sur les Macromolécules, à Strasbourg.

Les propriétés spécifiques des amphiphiles proviennent de la dualité interne de leurs molécules. Dans un savon, qui est l'amphiphile de constitution chimique la plus simple, la molécule est formée par une longue chaîne hydrocarbonée terminée par un groupe carboxylique-COONa ou-COOK. Le groupe polaire confère à la molécule une certaine affinité pour l'eau et pour les solvants polaires ; au contraire, la chaîne paraffinique s'oppose à la dispersion moléculaire dans ces solvants, et n'est soluble que dans ceux des hydrocarbures. Pour concilier ces tendances, lorsqu'un savon se dissout dans l'eau, il tend à y former des agrégats, ou micelles : les chaînes hydrocarbonées de plusieurs molécules se groupent, tandis que les groupes polaires s'assemblent à la surface de la micelle, et préservent les chaînes hydrocarbonées du contact avec l'eau. Quelle que soit la constitution chimique de l'amphiphile, sa molécule peut être décomposée comme celle d'un savon en deux (ou plusieurs) régions douées d'affinité pour des solvants distincts, et suffisamment développées pour se comporter de façon indépendante l'une de l'autre: de telles molécules tendent de même à s'associer en groupant chacune de ces régions dans des édifices de dimensions colloïdales.

Pour décrire ces associations, il convient de se reporter à un diagramme indiquant les domaines d'existence des différentes phases, en fonction de la température et de la concentration du (ou des) solvant ajouté à l'amphiphile. Grâce aux travaux de Mc BAIN et de son Ecole, les diagrammes de phase savon-eau sont bien connus ; nous avons reproduit dans la figure (1) celui du mélange eau-palmitate de potassium $CH_3 - (CH_2)_{14} - COOK$ [(1)]. On y distingue plusieurs domaines représentant soit des phases pures, soit des zones de démixtion entre plusieurs phases.

La solution micellaire existe à toute teneur en eau, à température suffisamment élevée ; elle est isotrope au repos, limpide et peu visqueuse.

- Le coagel existe à toute teneur en eau, à température suffisamment basse ; il est opaque et anisotrope. C'est un domaine de démixtion entre le savon cristallin et l'eau, parfois précédé par la formation d'une phase pure et instable, le gel.

- Les phases mésomorphes existent à des concentrations et des températures déterminées ; elles sont caractérisées par une anisotropie optique spontanée, et une forte viscosité.

De tels diagrammes de phase n'ont pas été établis de façon aussi complète pour les autres amphiphiles ; mais il semble qu'en général ils présentent, comme ceux des savons, des domaines de solution micellaire, et de phases mésomorphes.

Au début de ce siècle, c'est à la solution micellaire de savon que Mc BAIN a consacré ses premiers travaux [2]. En effet, tout en étant un problème fondamental de physicochimie colloïdale, la structure des micelles intéresse toutes les propriétés technologiques des savons : pouvoir solubilisant, détergence etc... . Cependant, malgré l'extension prise depuis lors par ces recherches, il n'existe pas encore de tableau cohérent et convaincant pour la structure des micelles dans tout le domaine d'existence de la solution ; ceci s'explique par les difficultés théoriques qui hérissent l'étude des solutions concentrées.

Les phases mésomorphes, qui étaient tout aussi mal connues du point de vue structural que la solution micellaire, peuvent être par contre caractérisées et décrites avec moins d'ambiguïté, au moyen de la diffraction des rayons X. C'est pourquoi les recherches entreprises dans notre laboratoire se sont orientées tout d'abord vers les phases mésomorphes des systèmes savon-eau [3], puis détergent -eau [4], et eau-lipide d'origine biologique [5], et vers les phases mésomorphes des savons purs [6]. Par la suite, ces études ont été complétées par celles des phases mésomorphes savon-eau en présence de divers additifs [7], et par celle du coagel [8]. Dans une autre direction, elles ont abouti à l'étude des phases mésomorphes d'amphiphiles

macromoléculaires [9], et à celle de la polymérisation en milieu ordonné [10].

Cet ensemble de travaux a permis la découverte de nombreuses phases, et la détermination de leur structure. Il a mis en évidence le polymorphisme caractéristique des amphiphiles, et jette un jour nouveau sur le problème des micelles en solution.

En 1959, la mesure absolue de l'intensité des rayons X diffusés aux petits angles a été mise au point dans notre laboratoire. Cette technique s'est avérée rapidement être un outil puissant dans de nombreux problèmes de structure de solutions macromoléculaires [11] ; en l'utilisant, on pouvait espérer apporter quelques résultats nouveaux au problème de la structure des solutions micellaires. Grâce à elle, et aux données accumulées sur les phases mésomorphes, nous avons abordé l'étude des micelles.

Nous nous sommes limités aux solutions micellaires dans l'eau pure d'un petit nombre d'amphiphiles. Nous avons choisi ceux-ci (sauf un, le C.T.A.Cl.), parmi les composés dont les phases mésomorphes ont été étudiées précédemment [4] :

- Laurylsulfate de sodium (S.L.S.) :

$$CH_3 - (CH_2)_{11} - OSO_3\,Na$$

- Savons de sodium saturés :

$CH_3 - (CH_2)_{n-2} - COONa$

n = 12 : laurate (C_{12} Na)

n = 14 : myristate (C_{14} Na)

n = 16 : palmitate (C_{16} Na)

n = 18 : stéarate (C_{18} Na)

- Oléate de sodium (O Na)

$$CH_3 - (CH_2)_7 - CH = CH - (CH_2)_7 - COONa$$

- Bromure et chlorure de cétyltriméthylammonium (C.T.A.B. et C.T.A.Cl.) :

$$CH_3 - (CH_2)_{15} - N(CH_3)_3 \; Br \text{ et } - Cl$$

Dans ce mémoire, après un bref exposé bibliographique, nous développerons la méthode par laquelle nous interprétons la valeur absolue de l'intensité des rayons X diffusée aux petits angles par les solutions micellaires ; nous décrirons ensuite la technique expérimentale que nous avons utilisée ; enfin, nous exposerons nos résultats et discuterons les modèles de structure que nous proposons.

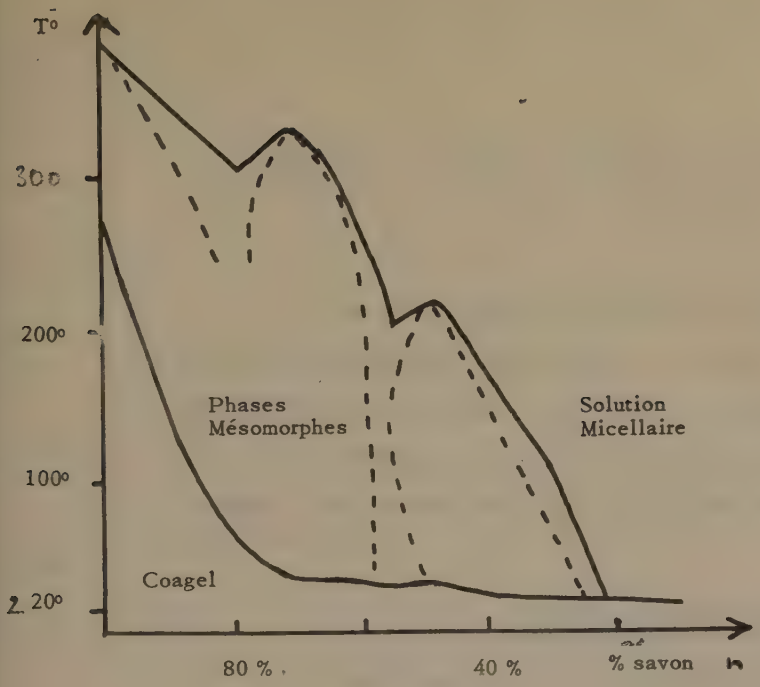


Figure 1 : Diagramme de phase du système eau-palmitate de potassium (selon (I))

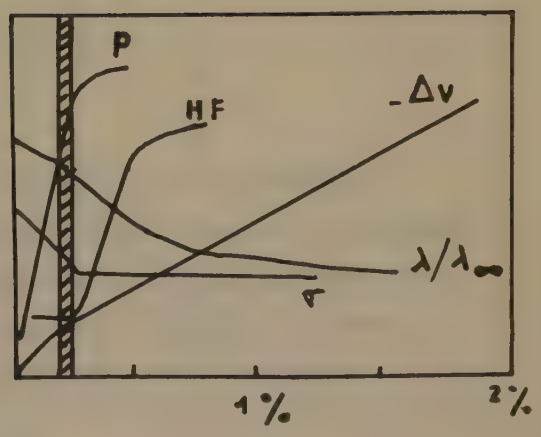


Figure 2 : Influence de la concentration sur les propriétés de solutions du laurylsulfate de sodium à 25° (17). (P : pression osmotique ; HF : conductivité à haute fréquence ; Δv : variat du volume spécifique ; λ/λ_∞ : conductivité ; σ : tension su perficielle.

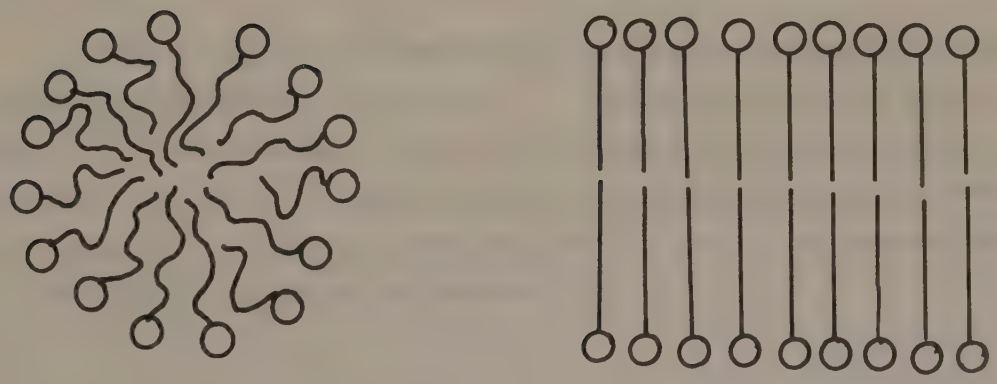


Figure 3 : Modèles schématiques : micelle lamellaire de Mac Bain (à droite), micelle de Hartley (à gauche) (en section).

HISTORIQUE et BIBLIOGRAPHIE

En 1913, Mc BAIN découvrit l'existence des micelles dans les solutions aqueuses des savons de sodium [2]. Depuis cette date, de nombreuses recherches ont été consacrées aux phénomènes d'association des amphiphiles ; dans notre exposé, nous nous limiterons exclusivement à certains de ces travaux, qui concernent les solutions des amphiphiles dans l'eau pure.

I LA CONCENTRATION MICELLAIRE CRITIQUE

Dans une solution d'amphiphile, la formation de micelles s'accompagne d'un changement rapide de toutes les propriétés physiques dans un étroit intervalle de concentrations : conductivité électrique, tension superficielle, pH, indice de réfraction, turbidité, volumes spécifiques partiels de l'eau et de l'amphiphile etc... ; la figure (2) illustre ce phénomène pour le laurylsulfate de sodium à 25°. On définit comme concentration micellaire critique, ou c.m.c., la concentration où ce changement de propriétés est maximum ; on utilise pour la mesurer soit une des propriétés énumérées ci-dessus, soit la discontinuité d'absorption ou de fluorescence de certains colorants, mis en solution, à la c.m.c. [12].

La c.m.c. dépend de l'amphiphile, et en particulier de la longueur de la chaîne hydrocarbonée de celui-ci [13] ; elle varie de plus avec la température [14]. En général, elle est inférieure à un pour cent, comme le montre le tableau (1) où nous avons groupé les valeurs de la c.m.c. pour les divers amphiphiles que nous avons étudiés (la c.m.c. est exprimée en gramme d'amphiphile par gramme de solution).

Tableau 1

Amphiphile		T°	c.m.c. (en gr/gr)
S.L.S.	(14)	25°	$0,002_3$
		70°	$0,003_2$
C_{12} Na	(15)	25°	0,007
C_{14} Na	(16)	48°	$0,001_8$
		80°	$0,002_3$
ONa	(60)	25°	0,0004
C.T.A.B.	(18)	25°	0,0003
C.T.A.Cl.	(19)	25°	0,0004

*

* *

Aux concentrations inférieures à la c.m.c., la structure de la solution a été étudiée par conductivité électrique, pour des amphiphiles non hydrolysables tels que les alkylsulfates alcalins. Depuis les travaux de LOTTERMÖSER et PUSCHEL[20], il y a eu de nombreuses controverses sur l'existence de pré-associations dans ces solutions. Récemment, on a cru déceler dans les solutions de laurylsulfate de sodium des pré-associations en dimères ou trimères[21] ; cependant, les anomalies de conductivité peuvent être également expliquées par une théorie tenant compte des dimensions non négligeables des ions, en l'absence de pré-associations[22]. Aussi, on considère qu'aux concentrations inférieures à la c.m.c., l'amphiphile est dissous moléculairement dans l'eau.

Pour comprendre l'existence de la c.m.c., on peut supposer un équilibre d'association entre n molécules d'amphiphile, libres, A, s'associant pour former une micelle A_n :

$$n\,A \rightleftharpoons A_n$$

La loi d'action de masse régit le concentrations des deux espèces :

$$K = \frac{[A_n]}{[A]^n}$$

En analysant cette équation, GRINDLEY et BURY [23] ont montré que, si $n \gg 1$, la concentration en micelles $[A_n]$ reste très faible jusqu'à une concentration déterminée par K et par n, qui est la c.m.c. ; au-dessus de cette concentration, la concentration en micelles croît, et la concentration en molécules libres $[A]$ demeure constante.

Ceci est un modèle simple, qui suppose la solution idéale, une seule valeur de n, et des micelles non ionisées. Il a été remanié par de nombreux auteurs, dont HARTLEY [24] pour tenir compte de la présence de gegen-ions dans le cas de micelles ioniques : les conclusions sont identiques. MYSELS et DULIN ont vérifié expérimentalement, par la mesure de la mobilité des ions Na^+ dans les solutions de laurylsulfate, que la concentration en molécules non associées est constante lorsque la concentration est supérieure à la c.m.c. [25]. Aussi on peut admettre qu'à une concentration en amphiphile donnée, la concentration en amphiphile "micellisé" est égale à la différence entre la concentration totale et la c.m.c.

*
* *

De nombreux chercheurs ont tenté de relier la valeur de la c.m.c. au nombre n de molécules associées par micelle. Ceci suppose le calcul de l'énergie de formation des micelles. Pour des amphiphiles ioniques, cette énergie comprend le gain d'énergie de Van der Wals entre chaînes paraffiniques, et un terme électrostatique, dépendant de la forme de la micelle,

provenant des interactions entre groupes polaires. Plusieurs essais ont été consacrés à différentes formes de micelles [26] ; les difficultés théoriques sont considérables. REICH [27] et HOEVE et BENSON [28] ont essayé de simplifier le problème en étudiant le cas d'amphiphiles non ioniques ; la formulation reste cependant difficile. De tels calculs devraient permettre de déterminer si les micelles sont mono- ou polydisperses ; jusqu'à présent, ils n'ont pu y aboutir.

Cependant, l'hypothèse de la monodispersité des micelles est étayée par l'expérience, dans le domaine des concentrations peu supérieures à la c.m.c. : le coefficient de diffusion et la vitesse de sédimentation ne varient pas avec la concentration [29], la conductivité peut être interprétée en supposant une seule valeur de n [30]. Cependant, ceci concerne les solutions diluées, et rien de tel ne peut être dit des solutions plus concentrées (c'est-à-dire, contenant plus de quelques pour cent en poids d'amphiphile).

II LES DIFFERENTS MODELES DE STRUCTURE DE LA SOLUTION MICELLAIRE

Au moment de leur formulation, les modèles de structure dont nous allons parler avaient chacun pour but l'explication de certaines propriétés physicochimiques des solutions micellaires. Il s'agissait d'une part des propriétés électriques (conductivité et nombre de transport) aux concentrations peu supérieures à la c.m.c. ; d'autre part, les diagrammes de diffraction des rayons X que donnent les solutions plus concentrées justifiaient une interprétation.

Mc BAIN fut le premier à prpposer une théorie générale des phénomènes d'association dans les solutions de savon ; il la remania souvent de 1913 à 1940, tout en la compliquant. Sur la base des propriétés électriques, il conclut d'abord à l'existence d'une micelle"ionique", formée même avant la c.m.c., petit agrégat d'une dizaine de molécules ionisées [31]. Il lui sembla bientôt impossible d'expliquer les propriétés des solutions plus concentrées à l'aide de la seule micelle ionique, et il proposa un deuxième

type de micelle, le "colloïde neutre" plus tard appelé "micelle lamellaire" [32]. La micelle lamellaire (fig. 3) est constituée par l'alternance de doubles couches d'amphiphile avec des couches d'eau ; il y aurait au moins 5 à 7 de ces doubles couches par micelle. Dans les doubles couches, les molécules sont rangées côte-à-côte, avec leurs chaînes paraffiniques parallèles et étirées ; la dissociation des groupes polaires est supposée faible, aussi la charge totale de la micelle est presque nulle. Mc BAIN pense que micelles ioniques et micelles lamellaires coexistent dans la solution, suivant un équilibre ; au voisinage de la c.m.c., il y aurait des petites micelles ioniques, alors que, dans les solutions plus concentrées, l'équilibre se déplacerait en faveur des micelles lamellaires ; l'existence de ces dernières serait prouvée par la diffraction des rayons X [33].

*

* *

Le second modèle de structure est dû à HARTLEY.

Un des mérites de HARTLEY est d'avoir attiré l'attention sur le caractère essentiel des micelles : la configuration désordonnée des chaînes paraffiniques [34]. HARTLEY proposa cette hypothèse pour expliquer la discontinuité du volume spécifique partiel des amphiphiles à la c.m.c. : celui de l'amphiphile micellaire est supérieur à celui de l'amphiphile cristallin ; HARTLEY interprète ceci comme résultant d'une transformation, à la c.m.c., de la structure des chaînes paraffiniques : cristalline au-dessous de la c.m.c., liquide au-dessus. Les propriétés solubilisantes que possèdent les micelles, et non l'amphiphile cristallin, constituent un des autres arguments de HARTLEY. Nous verrons que l'hypothèse de HARTLEY est confirmé par la diffusion des rayons X (p. 17).

D'autre part, HARTLEY montre qu'il était inutile d'introduire deux types de micelles pour expliquer les propriétés électriques des solutions diluées [35]. Aussi le modèle qu'il propose est plus simple que celui de Mc BAIN : aux concentrations inférieures à la c.m.c., il n'y a pas d'association ; à la c.m.c., il se forme des micelles (fig. 3) qui croissent rapidement en un intervalle étroit de concentration, jusqu'à devenir sphériques. L'intérieur des micelles est constitué par les chaînes paraffiniques, désordonnées et quasi liquides. A la surface, les groupes polaires sont ionisés, mais la majeure partie des gegen-ions forme un nuage d'ions liés tout autour de la micelle, si bien que la charge totale est faible. Lorsque la concentration augmente, HARTLEY pense que les sphères s'ordonnent en tendant à adopter un arrangement compact ; cependant il envisage comme également probable qu'aux fortes concentrations, ou après addition d'électrolytes, les interactions entre micelles soient capables de causer un changement de forme : les sphères se déformeraient en ellipsoïdes, puis en cylindres [36].

Il faut remarquer que le modèle de micelle de HARTLEY est séduisant a priori. Il va de pair avec la structure chaotique des chaînes paraffiniques. D'autre part, aux faibles concentrations, le modèle sphérique implique la monodispersité des micelles : le rayon des sphères est limité en première approximation par la longueur de la molécule d'amphiphile.

*

* *

Les autres auteurs se rallient tous à l'une ou l'autre de ces théories, à quelques modifications de détail près. STAUFF [37] et WINSOR [38] ont essayé de les concilier : aux faibles concentrations, on aurait des micelles sphériques de type HARTLEY et aux fortes concentrations, des micelles lamellaires de type Mc BAIN ; le passage de l'une à l'autre forme serait

une sorte de 2e c.m.c. S'étant primitivement rallié aux thèses de Mc BAIN, HARKINS [39] propose par la suite une théorie encore différente : le seul type de micelle existant en solution diluée aurait la forme de petits doubles disques ; dans les solutions concentrées, ces doubles disques s'accolant les uns aux autres puis s'empilant, formeraient les micelles lamellaires de Mc BAIN.

III FORME ET MASSE DES MICELLES, AUX CONCENTRATIONS VOISINES DE LA C.M.C.

Au voisinage de la c.m.c., de nombreuses techniques optiques et hydrodynamiques ont été utilisées pour étudier la morphologie des micelles.

Diffusion de la lumière

DEBYE songea le premier à employer la diffusion de la lumière pour mesurer la masse des micelles [40]. Il suppose les micelles neutres, et en équilibre avec des molécules non associées, en concentration égale à la c.m.c. ; il applique la théorie classique de la diffusion de la lumière par les solutions macromoléculaires, en y remplaçant l'extrapolation à concentration nulle par l'extrapolation à concentration en micelles nulle, c'est-à-dire à la c.m.c. On peut ainsi mesurer la masse micellaire molaire M :

$$\frac{1}{M} = \left[\frac{H(c - c_o)}{\tau - \tau_o} \right]_{c = c_o}$$

où H est le rapport de Rayleigh ; τ et τ_o les turbidités respectivement à la concentration c et à la c.m.c. c_o.

Avec cette théorie simple, on détermina la masse micellaire d'un grand nombre d'amphiphiles (alkylsulfates et sulfonates alcalins, halogénures d'alkylammonium quaternaire, etc...), dans l'eau pure ou en présence

d'électrolytes [41] ; l'addition d'électrolytes était censée supprimer les interactions électrostatiques entre micelles, en "faisant écran" entre elles.

Qualitativement, ces mesures montrent que la lumière diffusée par les micelles, dans l'eau pure, en absence d'électrolytes, ne présente jamais de dissymétrie. Ceci sigrifie que, dans l'eau pure, les micelles ont des dimensions toutes inférieures à 300 Å. Par contre, l'addition d'électrolytes provoque dans certains cas la formation de micelles anisodiamétriques qui causent une dissymétrie notable [42] ; mais nous n'étudierons pas ici les phénomènes liés à l'addition d'électrolytes, qui sortent de notre sujet.

Le traitement de DEBYE ne tient compte ni de la présence de gegen-ions autour des micelles, ni de l'équilibre entre micelles et molécules non associées. Aussi la valeur des masses ainsi calculées a été mise en doute par plusieurs auteurs qui remanièrent la théorie : DOSCHER et MYSELS [43], PRINS [44], PRINCEN [45], et STIGTER [46]. Cette série d'études permit d'établir les équations reliant respectivement la turbidité extrapolée à la c.m.c., et le second coefficient du viriel, à la masse de la micelle, à sa charge effective et à la concentration d'électrolyte éventuellement ajouté. En particulier, PRINS a appliqué cette théorie moyennant des approximations, aux alkylsulfates alcalins et aux bromures d'alkylammonium quaternaire [44]. On constate que la correction apportée aux masses micellaires calculées par l'équation de DEBYE est assez faible. C'est plutôt l'imprécision des données expérimentales (surtout dans l'eau pure, où la turbidité est faible et le second coefficient du viriel difficile à déterminer) qui explique les écarts entre les masses mesurées par différents auteurs (cf. tableau 2 relatif au laurylsulfate de sodium).

De l'ensemble de ces mesures, il ressort que la charge d'une micelle d'amphiphile ionique est en général faible : c'est-à-dire que la fraction des gegen-ions qui contribue à la diffusion indépendamment des

micelles est faible. La majeure partie des gegen-ions reste liée à la micelle : ceci a été montré par ailleurs par l'étude du nombre de transport des gegen-ions [47], et celle de la conductivité à haute fréquence [48].

Ayant ainsi mesuré la masse des micelles et connaissant leur densité, on peut, en les supposant sphériques, calculer leur rayon. On constate que, dans l'eau pure, ce rayon est voisin de la longueur de la molécule d'amphiphile étirée, compte tenu de la précision : ceci est en bon accord avec l'existence de micelles sphériques.

A titre d'exemple, nous avons groupé dans le tableau (2) la valeur de la masse et du rayon (calculé en supposant la micelle sphérique) pour les micelles du laurylsulfate de sodium dans l'eau pure, à température ordinaire.

Tableau 2

Technique	M	n	a(Å)
Diffusion de la lumière [49]	23.050	80	20,0 Å
" " [44]	26.800	93	21,5 Å
" " [50]	21.600	75	19,6 Å
Sédimentation + diffusion [51]	16.600	58	17,9 Å

S.L.S. 25° : Masse micellaire M, nombre de monomères par micelle n, déterminés par différents auteurs. a, rayon des micelles supposées sphériques, est déduit de M en adoptant la valeur de 1,14 g/cm^3 pour la densité du S.L.S. (Longueur de la molécule : 19 A envrion).

Techniques hydrodynamiques

La diffusion brownienne et la sédimentation ont également été utilisées pour l'étude des solutions diluées. De même qu'en diffusion de la lumière, on a commencé par mesurer les coefficients de diffusion et de sédimentation en présence d'électrolytes, afin de diminuer empiriquement les interactions électrostatiques, et on a interprété les expériences comme si les micelles étaient neutres. VETTER (52) montre ainsi que dans les solutions salines d'Aérosol MA, le coefficient de diffusion reste constant depuis la c.m.c. jusqu'à 5 % environ, ce qui est un argument en faveur de l'existence d'un seul type de micelle ; d'autre part, la valeur de ce coefficient est en bon accord avec un modèle de micelle sphérique hydratée (c'est-à-dire, entraînant dans la diffusion une couche d'eau liée aux groupes polaires). Mais GRANATH montre qu'en ajoutant des électrolytes les micelles de certains amphiphiles croissent et deviennent anisodiamétriques (53) : les résultats d'expériences faites en présence d'électrolytes ne peuvent donc pas être extrapolés à la structure des micelles dans l'eau pure.

Ultérieurement, STIGTER et MYSELS ont mesuré le coefficient de self-diffusion du laurylsulfate de sodium dans l'eau pure et en présence d'électrolytes (54). En l'interprétant dans l'hypothèse de micelle sphérique, ils en déduisent un rayon de 22 Å, dans l'eau pure (cf. tableau 2) : la différence entre cette valeur, et celle que ces mêmes auteurs avaient déterminée par diffusion de la lumière, leur suggère la présence d'une couche monomoléculaire d'eau solidaire de la micelle dans des déplacements.

Dans l'interprétation de toutes les expériences dont nous venons de parler, on néglige la charge des micelles et l'équilibre micelles-molécules non associées. En tenant compte de ces différents facteurs, MINJLIEFF a repris la théorie de la diffusion et de la sédimentation (51), et montré qu'en couplant ces deux techniques, il est possible de déterminer

la masse des micelles, d'une façon analogue au cas des macromolécules non chargées. En particulier, MINJLIEFF a étudié les solutions de laurylsulfate de sodium dans l'eau pure, et détermine la masse micellaire avec une précision d'environ 10 % ; cette masse est en bon accord avec un modèle de micelle sphérique (cf. tableau 2).

*
* *

De l'ensemble des mesures optiques et hydrodynamiques, on peut conclure que, dans l'eau pure, les micelles sont probablement monodisperses et sphériques : le modèle de HARTLEY permet d'interpréter les données expérimentales, alors que celui de Mc BAIN, supposant un équilibre entre micelles ioniques et lamellaires, ne se justifie pas. L'existence de micelles anisodiamétriques à ces grandes dilutions, dans l'eau pure, est exceptionnelle : on n'en connaît qu'un exemple, celui de l'eicosylbenzènesulfonate de sodium, pour lequel KUTCHER et YURZHENKO [55] ont montré par diffusion de la lumière la présence de micelles plus longues que larges.

IV STRUCTURE DES SOLUTIONS MICELLAIRES AUX CONCENTRATIONS ELEVEES

Les techniques hydrodynamiques et optiques, qui requièrent l'extrapolation à la c.m.c., sont impuissantes devant le problème de la structure de solutions dont les concentrations sont de beaucoup supérieures à la c.m.c., c'est-à-dire usuellement, au-delà de quelques pour cent d'amphiphile (en poids). Or, pour de nombreux composés, à 25° ou peu au-dessus, la solution micellaire existe jusqu'à 20, 30 ou 40 % : aussi toute cette zone de concentrations nécessite d'autres techniques d'étude. Bien que les techniques hydrodynamiques et optiques aient été parfois utilisées, la méthode la plus directe et la mieux adaptée à ce problème est la diffraction

des rayons X.

Techniques hydrodynamiques et optiques

Certaines expériences indiquent une transition dans la forme des micelles de certains amphiphiles, lorsque la concentration est assez élevée.

EKWALL proposa le terme de 2e c.m.c. pour caractériser une concentration à laquelle se produisent différents changements dans les solutions micellaires d'oléate de sodium [56]. En les étudiant à température ordinaire en fonction de la concentration il constata que vers 6 % la conductivité passe par un minimum, la solubilisation dans les micelles d'hydrocarbures et d'additifs divers accuse une variation subite qui se traduit dans les viscosités. Mettant ceci en parallèle avec les expériences de KIESSIG et PHILIPOFF par diffraction des rayons X (cf. ci-dessous), EKWALL suggère qu'à 6 % les micelles se déforment. Plus récemment, certains changements avec la concentration de la viscosité et du coefficient de diffusion de plusieurs amphiphiles ont été mis en relation avec l'existence d'une 2e c.m.c. [57].

D'autre part, GÖTZ et HECKMANN ont mis en évidence un phénomène dont l'interprétation qualitative est plus aisée [58] : l'anisotropie de conductivité électrique dans les solutions orientées par écoulement d'oléate de sodium, de bromure de cétyltriméthylammonium (C.T.A.B.) et d'aérosol MA dans l'eau pure. Cette anisotropie se manifeste dans les solutions suffisamment concentrées : à 25°, à partir de 14 % pour le C.T.A.B., de 10 % pour l'oléate. L'interprétation du phénomène indique que, dans les trois cas, les micelles sont des bâtonnets très longs (> 1000 Å). De plus, GÖTZ et HECKMANN ont trouvé la même anisotropie dans la phase médiane du C.T.A.B., qui, comme le prouve la diffraction des rayons X [4], est formée par l'assemblage de micelles en bâtonnets, très longs et parallèles, aux noeuds d'un réseau hexagonal bidimensionnel. Il n'y aurait donc entre la

phase médiane du C.T.A.B. et la solution isotrope concentrée qu'une différence dans l'arrangement des micelles : ordonné dans la première, désordonné dans la seconde.

L'anisotropie disparaît à la fois par élévation de la température, et par dilution. Cette disparition peut provenir soit d'une diminution de la longueur des bâtonnets (des bâtonnets trop courts ne s'orientant pas), soit d'une transformation des bâtonnets en sphères. Comme la diffusion de la lumière montre qu'au-dessus de la c.m.c., le C.T.A.B. forme à 30° des micelles sphériques de type HARTLEY [40], on peut penser que la seconde explication est la plus probable.

Enfin, de récentes expériences de CORKILL et HERMANN ont mis en évidence, dans les solutions concentrées de certains amphiphiles non ioniques, une variation subite de la dépolarisation et de la dissymétrie de la lumière diffusée, à une concentration donnée [59]. CORKILL et HERMANN interprètent ce phénomène par une transition dans la forme des micelles : sphériques en solution diluée, celles-ci s'allongeraient à partir d'une certaine concentration, jusqu'à former les bâtonnets de la phase médiane.

Diffusion des rayons X

Une des premières études par diffraction des rayons X est celle de HESS, KIESSIG et PHILIPOFF [60]. Ils remarquèrent dans les diagrammes de diffraction une bande située aux petits angles, (ou "long spacing") et une bande située aux grands angles, aux environs de $s = 4{,}5\ \text{Å}^{-1}$. Cette dernière, qui existe également dans les diagrammes de diffraction des rayons X par les phases mésomorphes (cf. [4]) est identique à celle que diffusent les paraffines liquides ; dans les deux cas, elle provient de la configuration chaotique et quasi-liquide des chaînes paraffiniques dans les micelles.

En faisant croître la concentration à partir de la c.m.c., HESS, KIESSIG et PHILIPOFF détectèrent la concentration minimum où la diffraction

apparaissait : cette concentration minimum fut appelée par eux 2e c.m.c. ou c.m.c. des rayons X ; ils supposèrent qu'en-dessous de la 2e c.m.c., l'absence de diagramme signifiait l'absence de micelles ordonnées, et qu'au-dessus de la 2e c.m.c., il y avait formation de micelles "cristallines" lamellaires.

Cette interprétation se prête à la critique. D'une part, la 2e c.m.c. ainsi définie a une signification plus expérimentale que structurale ; en effet, la diffusion est, en première approximation, proportionnelle au nombre de micelles, donc, à la concentration, et le fait de ne plus détecter de diffusion lorsque la concentration est très faible relève de la sensibilité de la technique. D'autre part, il n'est pas nécessaire de supposer les micelles lamellaires : des micelles sphériques non ordonnées peuvent également causer une diffusion aux petits angles.

Malgré ces objections, ces expériences furent considérées à l'époque comme étayant les hypothèses de Mc BAIN. On interpréta le "long spacing" comme une distance de Bragg entre doubles couches de molécules d'amphiphiles, bien qu'une telle interprétation d'une bande floue soit arbitraire. Ceci aboutit à l'image d'une micelle composée de cinq à dix doubles couches séparées les unes des autres par de l'eau mais de telle sorte que la concentration de l'eau au sein de la micelle n'était pas égale à la concentration moyenne de l'eau dans la solution. Malgré les critiques de HARTLEY cette interprétation fut adoptée, à la suite de HESS et coll., par HUGHES et VINOGRAD [61], HARKINS, MATTOON et CORRINS [62], Mc BAIN et ses collaborateurs [33], pour étudier les solutions micellaires soit dans l'eau pure, soit en présence de composés solubilisés dans les micelles.

Toutes ces conclusions devinrent caduques, à la suite des travaux de MATTOON, STEARNS et HARKINS [63], qui montrèrent en 1948 que les diagrammes de diffusion des solutions de savons de potassium contenaient deux bandes aux petits angles, et non une seule comme on le croyait jusqu'alors.

L'une des bandes, qu'ils nommèrent M, apparaît dans les diagrammes des solutions diluées, et sa position ne varie pas avec la concentration ; lorsque la concentration augmente, elle est peu à peu masquée par la seconde bande, nommée I, plus intense que M, et dont le maximum se déplace vers les grands angles. HARKINS et ses collaborateurs relièrent par la loi de Bragg la position du maximum de la bande M à l'épaisseur de la micelle lamellaire, et celle du maximum de la bande I à la distance moyenne entre micelles voisines. Plus tard, HARKINS revint en partie sur cette interprétation, en proposant comme modèle au lieu d'une micelle lamellaire, une petite micelle en double disque (39).

Or, d'un point de vue théorique, il est arbitraire de séparer les deux maxima d'une courbe de diffusion en attribuant l'un à la forme des micelles, l'autre aux interactions entre micelles, et de relier par la loi de Bragg la position de ces maxima aux distances intra- ou inter-micellaires. Aussi, le bien fondé de l'interprétation de HARKINS et coll. fut mis en doute par de nombreux auteurs. M.L.CORRIN montra que l'existence de deux maxima dans une courbe de diffusion peut être due à la présence de micelles sphériques de densité électronique uniforme, suffisamment concentrées : il en conclut que le choix d'un modèle n'est pas univoque, car une forme de micelle quelconque pourrait rendre compte des expériences de HARKINS (64). Dans ces conditions CORRIN doute qu'on puisse déterminer la forme des micelles, à partir d'expériences où on mesure la diffusion des rayons X de façon relative ; HUGHES exprime une opinion semblable (65).

Après une telle conclusion, il semble inutile de tenter d'autres interprétations. Ceci explique peut-être le petit nombre de travaux ultérieurs : deux seulement dus à BRADY (66) et à ANDERSON et CARPENTER (67).

BRADY enregistra à l'échelle relative la diffusion de deux solutions de laurylsulfate de sodium, de concentrations différentes, à température ordinaire. Il tenta d'interpréter les courbes obtenues à partir d'un

modèle de micelle sphérique de 22 Å de rayon, et de densité électronique uniforme. Avec ces seules hypothèses, on ne peut pas rendre compte des maxima observés dans les courbes expérimentales : il faut en outre supposer des corrélations entre micelles. A partir des courbes expérimentales, BRADY calcule ces corrélations : distances entre une micelle et ses plus proches voisins, nombre de ceux-ci. Comme il mesure la diffusion en valeur relative, il doit au préalable normer ses courbes expérimentales de façon arbitraire.

ANDERSON et CARPENTER se livrent à des calculs analogues pour le laurate de potassium ; leur étude porte sur un plus grand nombre de concentrations, et leur mode de calcul est différent de celui de BRADY. Ils essaient d'interpréter les courbes de diffusion à partir d'un modèle de micelles sphériques et analysent les corrélations entre micelles voisines. Déterminant comme BRADY la diffusion en mesure relative, ils se heurtent à la même nécessité d'une normation arbitraire.

Ces deux tentatives illustrent les difficultés théoriques de l'interprétation de la diffusion des rayons X par les solutions micellaires.

En effet, de nombreuses inconnues interviennent dans l'interprétation de l'intensité diffusée par ces solutions ; forme des micelles, distribution de leur densité électronique, corrélations entre micelles voisines. Si on mesure la diffusion en valeur relative, on ne connaît que la forme des courbes de diffusion. Déduire de celle-ci toutes les inconnues à la fois est impossible : on ne peut que en calculer une, en se donnant les autres par hypothèse, ou vérifier des modèles. Mais cette méthode est un jeu formel, car, en valeur relative, toute courbe peut être interprétée par une infinité de modèles.

*

* *

Ainsi, l'étude des solutions concentrées par diffusion des rayons X, n'a permis aucune conclusion définitive quant à la forme des micelles, même lorsque l'interprétation a été faite d'une façon théoriquement correcte. Par contre, Mc BAIN s'est emparé des interprétations de MATTOON, STEARNS et HARKINS pour étayer son modèle. Aux yeux de non-cristallographes, le poids de son autorité a été suffisant : il n'est pas rare qu'on se réfère à ces travaux encore actuellement (cf. STAUFF[68]), en les citant comme preuve de l'existence de micelles lamellaires dans les solutions concentrées.

Conclusion

Dans notre travail, nous nous sommes donnés pour but de décrire la structure des solutions micellaires, en utilisant la diffusion des rayons X. Ce problème restait entier à la suite des travaux cités ci-dessus ; conscients de sa difficulté nous ne pouvions espérer le résoudre qu'en améliorant la technique expérimentale, grâce à la mesure absolue de la diffusion des rayons X. En effet, comme nous le verrons dans le chapitre suivant, la mesure absolue de l'intensité diffusée permet de déterminer certains paramètres avec le minimum d'hypothèses, puis de vérifier un modèle de façon précise. De plus, guidés par les travaux précédents, nous avons étudié l'influence de la concentration de façon systématique, et celle de la température à un moindre degré. Enfin, nous avons examiné plusieurs amphiphiles parmi lesquels le laurylsulfate de sodium, l'oléate de sodium et le bromure de cétyltriméthylammonium, afin de comparer nos résultats à ceux que nous avons rappelés ci-dessus, et qui ont été obtenus par d'autres techniques.

ETUDE THEORIQUE DE LA DIFFUSION DES RAYONS X AUX PETITS ANGLES

NOTATIONS

$\underline{r}$ est le vecteur qui définit la position d'un point de l'échantillon ; ses coordonnées sont x, y, z, et son module r (exprimé en Angstroms).

Oz est la direction de propagation du faisceau de rayons X incident.

$\underline{s}$ est le vecteur qui définit la position d'un point de l'espace réciproque ; ses coordonnées sont h, k, l, (Oh coïncidant avec Oz) ; son module est $s = 2 \sin \theta$ (exprimé en $\mathring{A}^{-1}$, cf. éq. 2).

$\rho(\underline{r})$ est la densité électronique au point $\underline{r}$ de l'échantillon.

$\overline{\rho}$ est la valeur moyenne de $\rho(\underline{r})$ dans l'échantillon.

V est le volume total de l'échantillon

ρ_o est la densité électronique du solvant

N est le nombre de particules en solution

c_e est la concentration des particules, exprimée en électron de particule par électron de solution ; dans le cas de solutions micellaires, c_e est la concentration en micelles, exprimée en électron d'amphiphile micellisé par électron de solution

v est le volume d'une particule

$\overline{v}$ et ψ sont les volumes spécifiques partiels des particules, exprimés respectivement en cm^3/gr et en $\mathring{A}^3/e^-$

m est le nombre d'électrons d'une particule non solvatée

Δm est l'incrément de ce nombre par rapport au solvant :

$$\Delta m = \int_V \left[\rho(\underline{r}) - \rho_o\right] dv_{\underline{r}} = m\,(1 - \rho_o \psi\ )$$

$\langle f(\underline{r})\rangle$ est la valeur moyenne de la fonction $f(\underline{r})$ pour toutes les orientations de $\underline{r}$

$\mathcal{C}$ est le signe qui, placé entre deux fonctions, indique que l'une est la transformée de Fourier de l'autre

$*$ est le signe qui indique l'opération produit de composition

$$f(\underline{r})\ \mathcal{C}\ \varphi(\underline{s}) \quad \begin{cases} f(\underline{r}) = \int_{V_{\underline{s}}} \varphi(s)\ \exp.\ (-2\,i\pi\,\underline{r}\cdot\underline{s})\ dv_{\underline{s}} \\ \varphi(\underline{s}) = \int_{V_{\underline{r}}} f(\underline{r})\ \exp.\ (2\,i\pi\,\underline{r}\cdot\underline{s})\ dv_{\underline{r}} \end{cases}$$

$$f(\underline{r}) * g(\underline{r}) = \int_{V_{\underline{R}}} f(\underline{R})\ g(\underline{R} + \underline{r})\ dv_{\underline{R}}$$

Nous utiliserons le théorème de réciprocité entre produit simple et produit de composition :

$$\left.\begin{array}{l} \varphi(\underline{s})\ \mathcal{C}\ f(\underline{r}) \\ h(\underline{s})\ \mathcal{C}\ g(\underline{r}) \end{array}\right\} \left[f(\underline{r}) * g(\underline{r})\right]\ \mathcal{C}\ \left[\varphi(\underline{s})\cdot h(\underline{s})\right]$$

I DETERMINATION DE LA LOI DE DIFFUSION DES RAYONS X

A Diffusion des rayons X aux petits angles par un grain de matière

Considérons un faisceau homogène et parallèle de rayons X, strictement monochromatique ; le flux d'énergie par cm^2 est I_o.

L'interaction du rayonnement X et de la matière se traduit par un ensemble de phénomènes ; dans ce qui suit, nous considérerons uniquement la diffusion cohérente par les électrons, et nous supposerons négligeables l'effet Compton, l'absorption et la diffusion multiple.

Un électron libre, placé dans le faisceau de rayons X, diffuse par unité d'angle solide un flux proportionnel à I_o ; en lumière naturelle, ce flux ne dépend que de l'angle de diffusion 2θ, et s'exprime en unités c.g.s. par l'équation (1) :

$$I_e = A_e^2 = 7{,}9\ 10^{-26}\ \frac{1 + \cos^2 \theta}{2}\ I_o \qquad (1)$$

Considérons un grain de matière irradié par le faisceau et choisissons un de ses points O comme origine des coordonnées (fig. 4), Oz coïncidant avec la direction de propagation du faisceau. Les rayons X incidents sont diffusés par les électrons du grain de matière. Soit $\rho(\underline{r})\ dv_{\underline{r}}$ le nombre d'électrons contenus dans un élément de volume $dv_{\underline{r}}$; l'amplitude de l'onde diffusée par $dv_{\underline{r}}$ est :

$$A_e\ \rho(\underline{r})\ dv_{\underline{r}}$$

Désignons par $\underline{u}_o$ le vecteur unitaire porté par Oz, et par $\underline{u}$ un vecteur unitaire d'orientation quelconque. Les ondes diffusées dans la direction $\underline{u}$ par le point O et par l'élément $dv_{\underline{r}}$ ont entre elles une différence de phase $\Delta\varphi$:

$$\Delta\varphi = \frac{2\pi}{\lambda}\left[\underline{u}\cdot\underline{r} - \underline{u}_0\cdot\underline{r}\right] = 2\pi\underline{s}\cdot\underline{r} \qquad (2)$$

où :

$$\underline{s} = \frac{\underline{u}-\underline{u}_0}{\lambda} \quad ; \quad (s) = \frac{2\sin\theta}{\lambda} \quad ; \quad \cos 2\theta = \underline{u}\cdot\underline{u}_0$$

L'amplitude de l'onde diffusée par tout le grain de matière est obtenue en intégrant les amplitudes élémentaires sur tout son volume, compte tenu les différences de phase :

$$A_e\, F(\underline{s}) = A_e \int_V \rho(\underline{r}) \exp.\ (-2\, i\pi \underline{r}\cdot\underline{s})\, dv_{\underline{r}}$$

$F(\underline{s})$, appelé facteur de structure du grain, est relié à la distribution de densité électronique par transformation de Fourier :

$$F(\underline{s}) \quad \mathcal{C}\ \rho(\underline{r}) \qquad (3)$$

L'expérience ne permet pas de mesurer l'amplitude mais seulement l'intensité de l'onde diffusée. Celle-ci est égale au produit de l'amplitude par son complexe conjugué :

$$\mathcal{I}(\underline{s}) = I_e \cdot I(\underline{s}) = I_e\, F(\underline{s})\cdot F^*(\underline{s}) \qquad (4)$$

En utilisant le théorème de réciprocité, on peut démontrer à partir des équations (3) et (4) que :

$$I(\underline{s}) \quad \mathcal{C}\ P(\underline{r}) \qquad (5)$$

où $P(\underline{r})$, fonction de Patterson de la densité électronique, est définie par l'équation (6) :

$$P(\underline{r}) = \rho(\underline{r}) * \rho(-\underline{r}) = \int_V \rho(\underline{R})\ \rho(\underline{R}+\underline{r})\, dv_{\underline{R}} \qquad (6)$$

*

* *

Les équations (3 à 6) ont été dérivées sans restriction sur la structure du grain. Supposons à présent que la diffusion soit concentrée aux petits angles, c'est-à-dire à ceux pour lesquels l'approximation $\sin 2\theta \sim 2\theta$, $\cos 2\theta \sim 1$ est valable : dans les conditions expérimentales de diffusion des rayons X, on peut admettre que ceci est réalisé si $2\theta < 8°$ environ, soit $s < 0{,}1$ $\mathring{A}^{-1}$.

Le fait d'admettre que l'énergie n'est diffusée que dans cet intervalle borné de s implique pour l'échantillon certaines propriétés structurales. En effet, limiter ainsi la distribution de l'intensité diffusée équivaut formellement à supposer que l'amplitude n'est pas modifiée par multiplication par la fonction-échelon suivante :

$$g(\underline{s}) = 1 \qquad \text{pour } s < 0{,}1$$

$$g(\underline{s}) = 0 \qquad \text{pour } s > 0{,}1$$

soit $F(\underline{s}) \equiv F(\underline{s})\ g(\underline{s})$

Les propriétés de réciprocité appliquées à l'équation précédente entraînent :

$$\rho(\underline{r}) \equiv \rho(\underline{r}) * h(\underline{r}) \equiv \int_{V_R} \rho(\underline{R} + \underline{r})\ h(\underline{R})\ dv_R$$

où $\qquad h(\underline{r}) \mathcal{C} g(\underline{s})$

$h(\underline{r})$ est une fonction de symétrie sphérique, d'intégrale unité, qui décroît à partir de l'origine, s'annule pour $r = 7$ Å environ, puis présente des oscillations très amorties autour de la valeur moyenne zéro (fig. (5)). L'intégrale précédente doit être évaluée dans le volume où $h(\underline{r})$ est non nulle, c'est-à-dire en première approximation, dans le volume v_r défini par $r < 7$ Å. Appelons $[\bar{\rho}]_{v_r}$ la valeur moyenne de $\rho(\underline{r})$ dans ce volume ; alors :

$$\rho(\underline{r}) * h(\underline{r}) = [\bar{\rho}]_{v_r} \int_{v_r} h(\underline{R})\ dv_R = [\bar{\rho}]_{v_r}$$

d'où :

$$\rho(\underline{r}) \equiv [\overline{\rho}]_{v_r}$$

Cette équation signifie que la densité électronique $\rho(\underline{r})$ qui est déterminée à partir de l'intensité diffusée aux petits angles est égale à la valeur moyenne de la densité électronique de l'échantillon, dans une sphère centrée en $\underline{r}$, de rayon environ 7 Å. En quelque sorte, on peut dire que le pouvoir de résolution de la densité électronique, par diffusion aux petits angles, est environ 7 Å.

Or, 7 Å est précisément la limite supérieure des distances interatomiques : par conséquent, la diffusion aux petits angles n'est pas sensible à la structure atomique de l'échantillon. Par contre, puisqu'elle ne dépend que d'hétérogénéités de densité électronique à plus grande échelle, elle permet d'étudier la structure de particules de dimensions subatomiques : d'où son intérêt dans le cas particulier de colloïdes d'association.

*

* *

Dans le cas de la diffusion aux petits angles, on mesure en général la distribution de l'énergie des faisceaux incident et diffusé dans un plan perpendiculaire à Oz. La distance entre le grain diffusant et le plan récepteur est suffisamment grande pour que les faisceaux incident et diffusé puissent être considérés parallèles, et les dimensions de l'échantillon négligeables.

Il est commode de repérer l'intensité diffusée en un point du plan récepteur par le paramètre $\underline{s}$ (cf. fig. 4). L'équation (4) exprime le flux diffusé par unité d'angle solide Ω, en c.g.s. Or :

$$\Omega_{cgs} = \frac{\Omega}{\lambda^2} \quad \text{(unités s)}$$

De plus, dans le cas de petits angles, l'équation (1) se simplifie en :

$$I_e = 7{,}9\ 10^{-26}\ I_o$$

L'expression de l'intensité diffusée aux petits angles par le grain de matière, en unités s, est donc :

$$\begin{aligned} \mathcal{I}(\underline{s}) &= 7{,}9\ 10^{-26}\ \lambda^2 \cdot I_o \cdot I(\underline{s}) \\ &= \nu\ I_o \cdot I(\underline{s}) \end{aligned} \qquad (7)$$

ν symbolisant la constante $7{,}9\ 10^{-26}\ \lambda^2$.

*

* *

Considérons à présent un échantillon homogène et isotrope : ses propriétés sont indépendantes de la direction suivant laquelle on les définit, et ses dimensions grandes à l'échelle des hétérogénéités de sa densité électronique.

En utilisant certaines propriétés de la transformation de Fourier, on peut alors déduire de l'équation (5) plusieurs relations entre $I(\underline{s})$ et la fonction de Patterson $P(\underline{r})$.

Si on appelle :

$$i(s) = \langle I(\underline{s}) \rangle \quad \text{et} \quad p(r) = \langle P(\underline{r}) \rangle$$

on a :

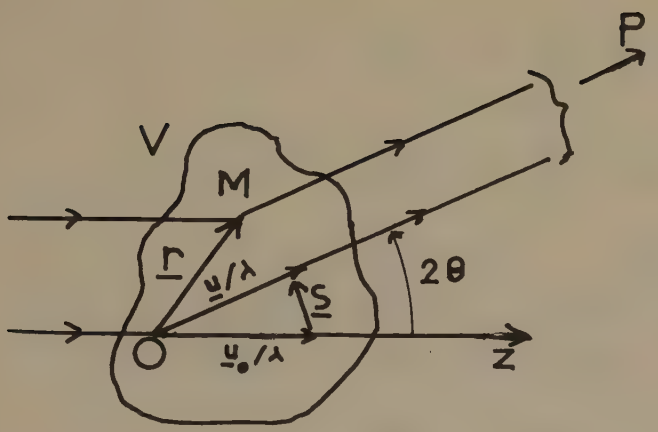


Figure 4 : Diffusion par un grain de matière.

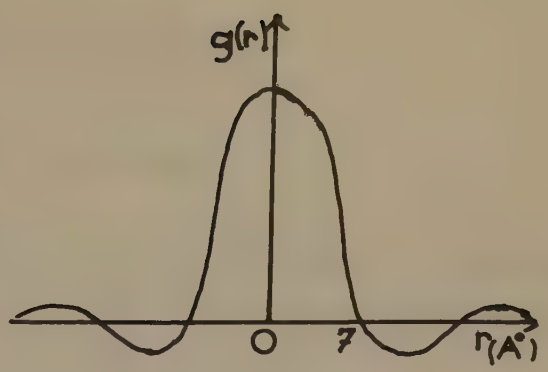


Figure 5 : Transformée de Fourier de la fonction h (s).

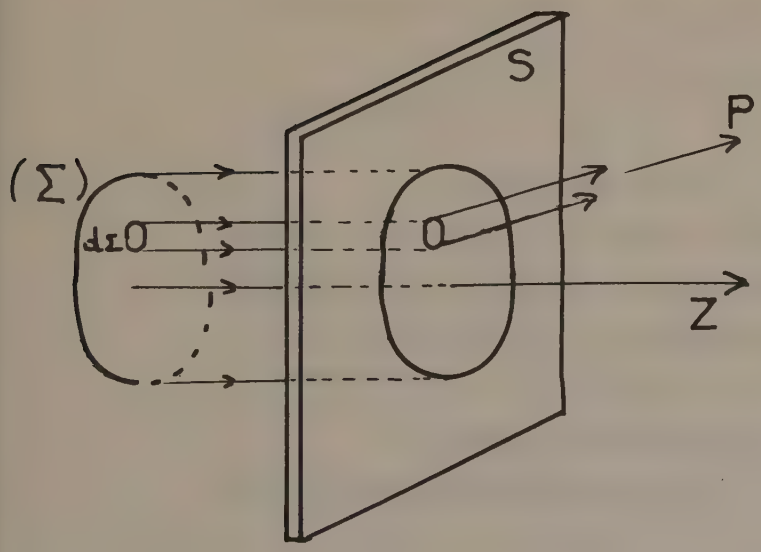


Figure 6 : Diffusion par un échantillon plan.

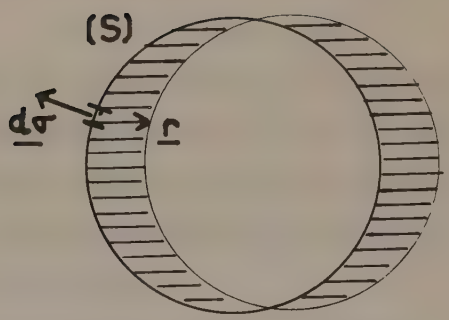


Figure 7 : Cf. Milieu à plusieurs densités : ΔV (r) : hachuré. V (r) : non hachuré.

$$si(s) = 2 \int_0^\infty r\, p(r) \sin 2\pi rsdr$$

$$rp(r) = 2 \int_0^\infty si(s) \sin 2\pi rsds \qquad (8)$$

- Pour s non nul, la fonction $I(\underline{s})$ ne dépend que des fluctuations de $\rho(\underline{r})$ par rapport à sa valeur moyenne $\bar{\rho}$. En effet, on peut évaluer la fonction de Patterson par rapport à ces fluctuations :

$$P(\underline{r}) = \left[\rho(\underline{r}) - \bar{\rho}\right] * \left[\rho(-\underline{r}) - \bar{\rho}\right] + \int_V \bar{\rho}^2 \, dv$$

Le second terme est une constante ; par transformation de Fourier, il donne une fonction δ centrée sur l'origine. Puisque cette fonction δ échappe à l'expérience, $I(\underline{s})$ ne dépend que du premier terme :

$$I(\underline{s}) \quad \mathcal{C} \left[\rho(\underline{r}) - \bar{\rho}\right] * \left[\rho(-\underline{r}) - \bar{\rho}\right] \qquad (9)$$

*

* *

B <u>Diffusion des rayons X aux petits angles par un échantillon plan</u>

Envisageons à présent le cas suivant, qui correspond à nos conditions expérimentales (fig. 6).

Le faisceau de rayons X, homogène et monochromatique, se propage suivant l'axe Oz. L'échantillon, homogène et isotrope, est limité par deux faces perpendiculaires à Oz, de dimensions supérieures à celles du faisceau incident à leur niveau ; l'épaisseur e_{cm} de l'échantillon est définie par le paramètre η, nombre d'électrons par cm^2 de surface.

L'intensité diffusée aux petits angles est mesurée en unités s dans un plan perpendiculaire à Oz.

Soit E_o l'énergie totale du faisceau incident ; supposons tout d'abord que, dans le plan du récepteur, cette énergie soit concentrée sur une surface de dimensions négligeables devant celles de la tache de diffusion.

Considérons dans l'échantillon un élément de volume cylindrique, de base $d\sigma$, de hauteur e parallèle à Oz (fig. 5). L'énergie incidente sur $d\sigma$ est :

$$\frac{d E_o}{d \sigma}$$

L'intensité diffusée par cet élément, $dJ(s)$, est proportionnelle à celle que diffuse tout l'échantillon ; le rapport de proportionnalité est celui des surfaces $d\sigma$ et Σ , surface de toute la face de l'échantillon perpendiculaire à Oz.

En utilisant l'équation (7), il vient :

$$dJ(s) = \nu \frac{dE_o}{d\sigma} \; i\,(s) \quad ; \quad \frac{d\sigma}{\Sigma} = \nu \frac{dE_o \; i(s)}{\Sigma}$$

où i(s) est relative à tout l'échantillon.
Pour obtenir l'intensité diffusée par l'échantillon, sommons $dJ(s)$ sur tous les éléments de volume :

$$J(s) = \frac{\nu i(s)}{\Sigma} \int dE_o = \frac{\nu \; i(s)}{\Sigma} \; E_o$$

La surface Σ peut être exprimée en fonction des nombres d'électrons η et $V\bar{\rho}$, nombre total d'électrons de l'échantillon.

$$\Sigma = \frac{V\bar{\rho}}{\eta}$$

D'où la relation :

$$J(s) = \frac{\nu \eta}{V\bar{\rho}} \; E_o \; i(s) \qquad (10)$$

*

* *

Collimation

Nous venons d'examiner le cas idéal où, dans le plan récepteur, les dimensions du faisceau incident sont négligeables devant celles de la zone où se produit la diffusion. Ceci n'est jamais réalisé dans une expérience, où, au contraire, le faisceau incident a toujours des dimensions notables. Si on appelle $\underline{\tau}$ la composante de $\underline{s}$ dans le plan récepteur (perpendiculaire à Oz), la distribution de l'énergie du faisceau incident s'exprime par une fonction de $\underline{\tau}$: $I_o(\underline{\tau})$. On peut démontrer dans ce cas l'équation (11) qui généralise l'équation (10) :

$$\mathcal{J}(\underline{\tau}) = \frac{\nu \eta}{V\rho} \; I_o(\underline{\tau}) * I(\underline{\tau}) \qquad (11)$$

En principe, et quelle que soit la forme du faisceau incident, les propriétés mathématiques du produit de composition permettent de déterminer $I(\underline{\tau})$ lorsqu'on mesure $\mathcal{J}(\underline{\tau})$ et $I_o(\underline{\tau})$. En fait, ce calcul est en général laborieux et conduit à des résultats peu précis. Pour l'éviter, on est amené à choisir certaines conditions de collimation.

Le cas le plus favorable serait celui de la collimation ponctuelle : l'énergie du faisceau incident serait concentrée en une toute petite surface σ. L'équation (11) se transforme alors en l'équation (12) :

$$\mathcal{J}(s) = \frac{\nu \eta}{V\rho} \; i(s) \int_\sigma I_o(\underline{\tau}) \; d\sigma_{\underline{\tau}} \qquad (12)$$

qui équivaut à l'éq. (10), avec :

$$E_o = \int_\sigma I_o(\underline{\tau}) \; d\sigma_{\underline{\tau}}$$

Cependant, la collimation ponctuelle est difficile à réaliser expérimentalement. Nous adopterons un autre type de collimation, dit linéaire.

Dans ce cas, le faisceau incident est très étroit ; sa longueur dans le plan récepteur, mesurée en unités s, est bien supérieure aux valeurs de s où a lieu la diffusion aux petits angles. Adoptons comme axe des ordonnées Oy la direction d'allongement du faisceau : $I_o(\underline{\tau})$ ne dépend alors que de l'abscisse h.

Aussi :

$$I_o(\underline{\tau}) * i(\underline{\tau}) = \iint I_o(H) i(H-h, K-k)\, dH dK$$

$$= \int I_o(H) \left[\int i(H-h, K-k)\, dK \right] dH$$

comme le faisceau est très étroit :

$$I_o(\underline{\tau}) * i(\underline{\tau}) = \left[\int I_o(h) dh \right] \left[\int i(h,k)\, dk \right]$$

En posant :

$$j(s) = \int_{-\infty}^{+\infty} i(s,t) dt = \int_{-\infty}^{+\infty} i\left(\sqrt{s^2 + t^2}\right) dt \qquad (13)$$

on obtient :

$$J(s) = \frac{\nu \eta}{\sqrt{\rho}}\, j(s) \int I_o(s) ds \qquad (14)$$

Ce type de collimation se prête particulièrement bien au calcul de la fonction de Patterson ; comme i(s) (éq. (8)), j(s) est en effet reliée à p(r) et on démontre que :

$$j(s) = 2\pi \int_o^\infty r\, p(r)\, J_o(2\pi rs)\, dr$$

$$p(r) = 2\pi \int_o^\infty s\, j(s)\, J_o(2\pi rs)\, ds \qquad (15)$$

D'autre part, on peut passer analytiquement de la collimation ponctuelle à la collimation linéaire par l'éq. (13), et vice versa, grâce aux éq. (16)

$$i(s) = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty \frac{dj(s)}{dt} \frac{dt}{(t^2 - s^2)^{\frac{1}{2}}} = -\frac{1}{\pi s} \frac{d}{ds} \int_0^\infty j(\sqrt{s^2+t^2})\,dt \quad (16)$$

* * *

C Intensités normées

Nous venons de définir les lois théoriques de la diffusion dans les deux cas de collimation, ponctuelle et linéaire (éq. 12 et 14). L'intérêt de cette formulation est d'exprimer :

$$\frac{i(s)}{V\bar{\rho}} \quad \text{ou} \quad \frac{j(s)}{V\bar{\rho}}$$

fonctions normées à 1 électron d'échantillon, et qui ne dépendent que de la structure de l'échantillon, en fonction de paramètres que l'on détermine expérimentalement.

Nous définissons ainsi opérationnellement des fonctions normées, $i_n(s)$ et $j_n(s)$, calculables à partir des données expérimentales :

$$i_n(s) = \frac{i(s)}{V\bar{\rho}} = \frac{J(s)}{\eta \nu \int I_o(s)\,ds} \quad (17)$$

$$j_n(s) = \frac{j(s)}{V\bar{\rho}} = \frac{J(s)}{\eta \nu \int I_o(s)\,ds} \quad (18)$$

Les fonctions $i_n(s)$ et $j_n(s)$ contiennent toutes les données expérimentales de la diffusion aux petits angles. Cette information peut être reliée à la fonction de Patterson de la densité électronique (cf. éq. 8 - 15). Cependant, leur interprétation est grandement simplifiée et facilitée lorsqu'on connaît certaines des caractéristiques de l'échantillon. De tels cas particuliers se présentent lors de l'étude des solutions micellaires et nous les analyserons à présent.

II INTERPRETATION DES FONCTIONS $i_n(s)$ ET $j_n(s)$

A Cas général : détermination du carré moyen des fluctuations de la densité électronique

Sans faire aucune hypothèse sur la structure de l'échantillon, on peut relier l'intégrale de l'intensité diffusée au carré moyen des fluctuations de $\rho(r)$.

On sait en effet que le contenu total d'une fonction est égal à la valeur à l'origine de sa transformée de Fourier ; en appliquant ceci à l'équation (9), il vient :

$$4\pi \int_0^\infty s^2 i(s)ds = \overline{\int_V \left[\rho(r) - \bar{\rho}\right]^2 dv_r} = V\overline{(\rho - \bar{\rho})^2}$$

d'où :

$$4\pi \int_0^\infty s^2 i_n(s)ds = \frac{V\overline{(\rho - \bar{\rho})^2}}{V\bar{\rho}} = \frac{\overline{(\rho - \bar{\rho})^2}}{\bar{\rho}}$$

Soit :

$$4\pi \int_0^\infty s^2 i_n(s)ds = 2\pi \int_0^\infty s j_n(s)ds = \frac{\overline{(\rho - \bar{\rho})^2}}{\bar{\rho}} \qquad (19)$$

B Milieu à plusieurs densités uniformes

Si on admet que l'échantillon est un milieu à plusieurs densités électroniques uniformes, délimitées par des surfaces fermées, on peut mettre en rapport certaines propriétés de la fonction de Patterson avec l'étendue des interfaces.

Pour simplifier, considérons comme exemple d'un tel milieu une particule de densité uniforme en suspension dans le vide. Dans ce cas, la fonction de Patterson $P(\underline{r})$ s'interprète géométriquement comme le produit par ρ^2 du volume $V(\underline{r})$ commun à la particule et à sa translatée de $\underline{r}$:

$$P(\underline{r}) = \int_V \rho(\underline{R})\ \rho(\underline{R}+\underline{r})dv_R = \rho^2 V(\underline{r})$$

Or, dans le déplacement $\underline{r}$, la surface S de la particule engendre un volume $\Delta V(\underline{r})$; si $\underline{d\sigma}$ est le vecteur de module $d\sigma$ porté par la normale à l'élément de surface $d\sigma$, on a :

$$\Delta V(\underline{r}) = \int_S \underline{d\sigma} \cdot \underline{r}$$

et (cf. fig. 7) :

$$V(\underline{r}) = V - \frac{1}{2}\ \Delta V(\underline{r})$$

. Considérons un déplacement infinitésimal $\underline{\Delta r}$, et calculons la valeur moyenne de $P(\underline{\Delta r})$ pour toutes les orientations de $\underline{\Delta r}$: $p(\Delta r)$

$$p(\Delta r) = \rho^2 \langle V(\underline{\Delta r}) \rangle$$

Dans le déplacement Δr, la surface engendre le volume $\langle \Delta v \rangle$:

$$\langle \Delta v \rangle = \left\langle \int_S \left| \underline{d\sigma} \cdot \underline{\Delta r} \right| \right\rangle = \left\langle \int_S d\sigma \cdot \Delta r \cdot \cos\varphi \right\rangle$$

$$= \Delta r \int_S d\sigma \cdot \langle \cos\varphi \rangle = \frac{S}{2}\ \Delta r$$

Il s'en suit que :

$$\langle V(\underline{\Delta r}) \rangle = V - \frac{S}{4}\ \Delta r$$

Soit :

$$p(\Delta r) = \rho^2 V - \rho^2\ \frac{S}{4}\ \Delta r = p(0) - \frac{\rho^2 \Delta r S}{4}$$

D'où :

$$p(\Delta r) - p(0) = -\rho^2\ \frac{\Delta r S}{4}$$

En faisant tendre Δr vers zéro, on en déduit que :

$$\left.\frac{dp}{dr}\right|_{r=0} = -\frac{\rho^2 S}{4}$$

Cette démonstration peut être aisément transposée au cas où les particules sont plongées dans un solvant de densité ρ_o ; il est immédiat que dans ce cas :

$$\left.\frac{dp}{dr}\right|_{r=0} = -\frac{(\rho-\rho_o)^2 S}{4}$$

Considérons à présent le cas d'un milieu à n densités uniformes ; soit ρ_k la densité de la région k, et S_{jk} la surface de discontinuité entre ρ_k et ρ_j. La démonstration précédente met en jeu des déplacements infinitésimaux ; elle peut être répétée au niveau de chacune des interfaces S_{jk} mettant en jeu la discontinuité ρ_j, ρ_k. On voit qu'alors :

$$\left.\frac{dp}{dr}\right|_{r=0} = -\frac{1}{4} \sum (\rho_k - \rho_j)^2 S_{jk} \qquad (20)$$

*

* *

La présence d'une dérivée non nulle à l'origine de la fonction de Patterson détermine la limite asymptotique de l'intensité diffusée. En effet, en faisant quelques hypothèses sur la régularité de la fonction de Patterson, (à savoir, qu'elle tende vers zéro à l'infini et qu'elle possède des dérivées p'(r), p"(r) et p"'(r)), on dérive par parties l'éq. (8) :

$$si(s) = 2 \int_0^\infty rp(r) \sin 2\pi rs\,dr$$

$$= \frac{2}{2\pi s} \cos 2\pi rs . rp(r) \Big|_0^\infty - \frac{2}{2\pi s} \int_0^\infty \cos 2\pi rs . \left[p(r) + rp'(r)\right] dr$$

$$= -\frac{2}{2\pi s} \int_0^\infty \cos 2\pi rs \left[p(r) + rp'(r)\right] dr$$

En répétant deux fois cette opération, on obtient :

$$si(s) = \frac{-4}{(2\pi s)^3} \cdot p'(r) \Big|_{r=0} - \frac{2}{(2\pi s)^3} \int_0^\infty \cos 2\pi rs \left[3p''(r) + rp'''(r)\right] dr$$

soit :

$$\overline{\underset{s\to\infty}{s^4 i(s)}} = -\frac{1}{2\pi^3} \left.\frac{dp}{dr}\right|_{r=0} \qquad (21)$$

On démontrerait de même, à partir de l'éq. (15) que :

$$\underset{s\to\infty}{s^3 j(s)} = -\frac{1}{4\pi^2} \left.\frac{dp}{dr}\right|_{r=0} \qquad (22)$$

*

* *

En combinant les éq. (20) (21) et (22), on obtient pour le cas général du milieu à n densités uniformes :

$$\frac{\pi}{2} \overline{\underset{s\to\infty}{s^4 i(s)}} = \underset{s\to\infty}{s^3 j(s)} = \frac{1}{16\pi^2} \sum (\rho i - \rho j)^2 \, Sij$$

d'où :

$$\frac{\pi}{2} \overline{\underset{s\to\infty}{s^4 i_n(s)}} = \underset{s\to\infty}{s^3 j_n(s)} = \frac{1}{16\pi^2} \sum \frac{(\rho_i - \rho_j)^2}{\overline{\rho}} \frac{Si\,j}{V} \qquad (23)$$

V est le volume total de l'échantillon ; il est possible de faire apparaître dans l'équation (23) le rapport surface sur volume des différentes régions, pour certains cas particulier : nous en examinerons par

la suite un, relatif à des particules en solution (cf. page 42).

C Diffusion par un ensemble de particules

a) Expression de l'intensité diffusée

Considérons un ensemble de N particules placées dans un milieu de densité électronique ρ_o uniforme (milieu qui peut être le solvant). Nous supposons que chaque particule possède un centre de symétrie ; nous nous proposons de calculer l'intensité diffusée.

Exprimons l'amplitude diffusée par les N particules fixes, $F(\underline{s})$:

$$F(\underline{s}) = \int_V \left[\rho(\underline{r}) - \rho_o\right] \exp.\ (-2i\pi \underline{r} \cdot \underline{s})\, dv_r$$

A partir d'une origine arbitraire, nous repérons le centre de gravité de la particule k par $\underline{R}_k$; tout point situé à l'intérieur de la particule k est repéré par $\underline{R}_k + \underline{r}$. En faisant ce changement de coordonnées dans l'équation précédente, il vient :

$$F(\underline{s}) = \sum_{k=1}^{N} \left[\int_{V_k} \left[\rho(r) - \rho_o\right] \cdot \exp\,(-2i\pi \underline{s} \cdot \underline{r}) dv_r \right] \exp.\ -2i\pi \underline{s} \cdot \underline{R}_k$$

On reconnaît dans le terme sous signe somme le facteur de structure de la kième particule, $f_k(\underline{r})$:

$$F(\underline{s}) = \sum_{k=1}^{N} f_k(\underline{s}) \cdot \exp\,(-2i\pi \underline{s} \cdot \underline{R}_k)$$

L'intensité $i(\underline{s})$ s'en déduit :

$$i(\underline{s}) = F(\underline{s}) \cdot F^*(\underline{s}) = \sum_{k=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} f_k(\underline{s}) f_j(\underline{s}) \cdot \cos 2\pi \underline{s}\, (\underline{R}_k - \underline{R}_j)$$

Lorsque les N particules sont réparties au hasard, il faut prendre la moyenne de cette expression sur toutes les configurations du système, c'est-à-dire sur les différentes positions et orientations respectives des

N particules :

$$i(s) = \left\langle \sum_k \sum_j f_k(\underline{s}) f_j(\underline{s}) \cos 2\pi \underline{s} \, (\underline{R}_k - \underline{R}_j) \right\rangle \qquad (24)$$

L'équation (24) exprime i(s) en fonction de la structure des particules et de leurs corrélations. Sans hypothèse, elle ne peut pas être explicitée davantage ; en effet, les deux types de moyenne ne sont pas séparables, car il se peut que la position des particules influe sur leur orientation respective ; ceci se produit par exemple lorsque les particules sont filiformes. L'équation se simplifie dans certains cas particuliers, dont deux que nous examinerons à présent.

*

* *

- Les N particules sont identiques ; leurs positions n'influent pas sur leurs orientations respectives.

On peut alors séparer les deux types de moyenne dans l'équation (24). En considérant qu'il y figure N termes pour lesquels j = k, il vient :

$$i(s) = N\left\langle f_k(\underline{s}) f_{j=k}(\underline{s}) \right\rangle + \sum_j \sum_{k \neq j} \left\langle f_k(\underline{s}) \right\rangle \left\langle f_j(\underline{s}) \right\rangle \left\langle \cos 2\pi \underline{s} \, (\underline{R}_k - \underline{R}_j) \right\rangle$$

$$= N\left\langle f^2(\underline{s}) \right\rangle + \left\langle f(\underline{s}) \right\rangle^2 \sum_j \sum_{k \neq j} \frac{\sin 2\pi s r_{ij}}{2\pi s r_{ij}} \qquad (25)$$

La statistique de distribution des particules est définie par une fonction $\gamma(r)$, telle que $4\pi r^2 \gamma(r)$ est le nombre de particules dont le centre est situé à une distance comprise entre r et (r + dr) du centre d'une particule origine. On démontre que l'équation (25) peut être exprimée en fonction de $\gamma(r)$:

$$i(s) = N\left[\langle f^2(s)\rangle + \frac{N}{sV}\langle f(\underline{s})\rangle^2 \int_{-\infty}^{+\infty} r\left[1 - \gamma(r)\right] \sin 2\pi rs \, dr\right] \qquad (26)$$

Dans le cas de particules sphériques :

$$\langle f^2(\underline{s})\rangle \equiv \langle f(\underline{s})\rangle^2 \equiv f^2(s)$$

L'équation (26) se simplifie alors en :

$$i(s) = N f^2(s)\left[1 + \frac{N}{sV}\int_{-\infty}^{+\infty} r\,(1-\gamma(r))\,\sin 2\pi rs \, dr\right] \qquad (27)$$

Si la structure des sphères est connue (c'est-à-dire f(s)), l'équation (27) permet de calculer la distribution statistique de leurs centres, à partir de i(s).

*

* *

_ Les N particules sont identiques, les corrélations entre particules sont nulles. Application aux particules globulaires.

Ce cas particulier est la simplification du précédent. Si les particules sont indépendantes les unes des autres en position et en orientation, le terme en cosinus de l'équation (24) est nul en moyenne ; et :

$$i(s) = N\langle f^2(\underline{s})\rangle \qquad (28)$$

En général, on peut relier la variation de i(s) pour s voisin de zéro à certains paramètres morphologiques des particules. Nous ne considérerons que le cas des particules globulaires, c'est-à-dire de particules dont aucune des dimensions n'est négligeable devant les autres. Soit c_e la concentration électronique (en électron de particule par électron de solution), N le nombre de particules, ψ leur volume spécifique partiel, v leur volume en solution, m le nombre d'électron d'une particule non solvatée et Δm l'incrément de ce nombre par rapport au solvant. On a :

$$Nm = c_e \, V\overline{\rho}$$

$$m = \int_V \left[\rho(\underline{r}) - \rho_o\right] dv = m\,(1 - \rho_o \psi) \qquad (29)$$

Les deux premiers termes du développement en série de s de i(s) ont une expression connue [69] :

$$i(s) = N\,(\Delta m)^2 \left[\, 1 - \frac{4\pi}{3} R_o^2 \; s^2 + \ldots \right] \qquad (30)$$

où :

$$R_o^2 = \frac{\int_V r^2 \left[\rho(r) - \rho_o\right] dv}{\int_V \left[\rho(r) - \rho_o\right] dv} \qquad (31)$$

R_o est le rayon de giration de la particule.

En combinant les équations (29) et (30), on obtient :

$$i_n(s) = \frac{i(s)}{V\overline{\rho}} = m\, c_e\, (1 - \rho_o \psi)^2 \left[\, 1 - \frac{4\pi}{3} R_o^2 \, s^2 + \ldots \right] \qquad (32)$$

soit :

$$\frac{i_n(s)}{c_e}_{\;s \to 0} = \frac{i_n(0)}{c_e} \; \text{exp.} - \frac{4\pi}{3} \; R_o^2 \; s^2 \qquad (33)$$

avec :

$$\frac{i_n(0)}{c_e} = m\,(1 - \rho_o \psi)^2 \qquad (34)$$

Lorsque la collimation est linéaire, la relation précédente devient [70] ;

$$\frac{j_n(s)}{c_e}_{\;s \to 0} = \frac{j_n(0)}{c_e} \; \text{exp.} - \frac{4\pi^2}{3} \; R_a^2 \; s^2 \qquad (35)$$

En première approximation, on a (cf. [70]) :

$$2\sqrt{\frac{\pi}{3}}\ \frac{j_n(0)}{c_e}\ R_a = \frac{i_n(0)}{c_e} \qquad (36)$$

Le paramètre R_a est relié au rayon de giration R_o : par exemple, pour des sphères, on a montré que [71] :

$$R_a = 1{,}071\ R_o \qquad (37)$$

A l'aide de ces relations, on peut déterminer masse et rayon de giration à partir de la variation à l'origine de $i_n(s)$ (ou $j_n(s)$) ; la généralisation de ces résultats à des particules non globulaires conduit à des relations analogues [70].

b) Cas particulier : particules identiques à deux densités électroniques constantes

Considérons le cas particulier suivant. Chacune des N particules dissoute dans le solvant contient une région centrale de volume v_1, de densité uniforme ρ_1, et une région périphérique de volume v_2, de densité uniforme ρ_2. Par particule, soient S_1 la surface de discontinuité (ρ_1, ρ_2) et S la surface extérieure correspondant à la discontinuité (ρ_2, ρ_o).

La solution est dans ce cas un milieu à trois densités uniformes : ρ_o, ρ_1, ρ_2. On peut lui appliquer l'équation (23) ; nous allons la modifier, afin de relier le comportement asymptotique de l'intensité diffusée aux rapports surface sur volume des particules.

Soit ψ le volume spécifique partiel de toute la particule, ψ_1 et ψ_2 ceux des deux régions interne et périphérique. Par particule non solvatée, m est le nombre d'électrons, et α le rapport entre le nombre d'électrons contenus dans la partie interne non solvatée, et m ; c_e est la concentration.

On a :

$$Nm = c_e V \bar{\rho}$$

$$\Delta m_1 = v_1 (\rho_1 - \rho_o) = \alpha m(1 - \rho_o \psi_1)$$

$$\Delta m_2 = v_2 (\rho_2 - \rho_o) = (1 - \alpha) m (1 - \rho_o \psi_2)$$

D'où l'expression des concentrations volumique :

$$\frac{Nv_1}{V} = \frac{\alpha c_e \bar{\rho} (1 - \rho_o \psi_1)}{\rho_1 - \rho_o} \qquad \frac{Nv_2}{V} = \frac{(1 - \alpha) c_e \bar{\rho} (1 - \rho_o \psi_2)}{\rho_2 - \rho_o}$$

L'équation (23) s'écrit, en faisant apparaître le rapport S_1/v_1 :

$$\frac{\pi}{2} \overline{s^4 i_n(s)} = s^3 j_n(s) = \frac{1}{16\pi^2} \left[\frac{S_1}{v_1} \frac{Nv_1}{V} \frac{(\rho_2 - \rho_1)^2}{\bar{\rho}} + \frac{S}{S_1} \cdot \frac{S_1}{v_1} \frac{Nv_1}{V} \frac{(\rho_2 - \rho_o)^2}{\bar{\rho}} \right]$$
$$s \longrightarrow \infty \qquad s \longrightarrow \infty$$

En remplaçant dans cette équation les concentrations volumiques par leur expression ci-dessus, on obtient :

$$\frac{\pi}{2} \overline{s^4 i_n(s)} = s^3 j_n(s) = \frac{1}{16\pi^2} \frac{S_1}{v_1} \frac{\alpha c_e (1 - \rho_o \psi_1)}{\rho_1 - \rho_o} \left[(\rho_2 - \rho_1)^2 + \frac{S}{S_1} (\rho_2 - \rho_o)^2 \right]$$
$$s \longrightarrow \infty \qquad s \longrightarrow \infty$$

Le rapport S/S_1 dépend des densités, et de la forme des particules. Trois cas particuliers nous seront utiles par la suite :

a) les particules sont lamellaires, S et S_1 homothétiques.

Alors :

$$\frac{S}{S_1} = 1$$

b) les particules sont des bâtonnets, S et S_1 homothétiques.

Dans ce cas :

$$\frac{S}{S_1} = \left[\frac{v_1 + v_2}{v_1} \right]^{\frac{1}{2}} = \left[1 + \frac{(1 - \alpha)(1 - \rho_o \psi_2)(\rho_1 - \rho_o)}{\alpha (1 - \rho_o \psi_1)(\rho_2 - \rho_o)} \right]^{\frac{1}{2}}$$

c) les particules sont sphériques, S et S_1 homothétiques.

Alors :

$$\frac{S}{S_1} = \left[\frac{v_1 + v_2}{v_1}\right]^{2/3} = \left[1 + \frac{(1-\alpha)(1-\rho_o\psi_2)(\rho_1-\rho_o)}{\alpha(1-\rho_o\psi_1)(\rho_2-\rho_o)}\right]^{2/3}$$

Pour ces trois cas particuliers, la relation entre comportement asymptotique des intensités diffusées et rapport surface sur volume peut être résumée par l'équation (38), à laquelle nous nous réfererons plus loin :

$$\frac{\pi}{2}\overline{s^4 i_n(s)} \underset{s\to\infty}{=} s^3 j_n(s) \underset{s\to\infty}{=} \frac{1}{16\pi^2} \cdot \frac{S_1}{v_1} \cdot \frac{\alpha c_e(1-\rho_o\psi_1)}{\rho_1-\rho_o}\left[(\rho_2-\rho_1)^2 + \left[1 + \frac{(1-\alpha)(1-\rho_o\psi_2)(\rho_1-\rho_o)}{\alpha(1-\rho_o\psi_1)(\rho_2-\rho_o)}\right]^n \cdot (\rho_2-\rho_o)^2\right]$$

Avec $\begin{cases} n = 0 \text{ pour des lamelles} \\ n = \frac{1}{2} \text{ pour des bâtonnets} \\ n = \frac{2}{3} \text{ pour des sphères} \end{cases}$ (38)

III APPLICATION AUX SOLUTIONS MICELLAIRES

La technique expérimentale que nous exposerons au chapitre suivant permet de mesurer la diffusion des rayons X à l'échelle absolue : pour chaque solution micellaire de concentration c_e (exprimée en électron de micelle par électron de solution), nous déterminons $j_n(s)/c_e$ qui exprime l'intensité diffusée par la solution, normée à un électron de micelle :

$$\frac{j_n(s)}{c_e} = \frac{j(s)}{c_e V\bar{\rho}} = \frac{j(s)}{\Sigma m_j} \qquad (39)$$

$\sum m_j$ étant le nombre d'électrons total des molécules d'amphiphile dans les micelles.

*

* *

Pour un amphiphile donné, les fonctions $j_n(s)/c_e$ se présentent sous la forme de courbes régulières, qui possèdent un ou deux maxima ; la position et la valeur de ces maxima dépendent en général de la concentration. Ces courbes sont limitées expérimentalement vers l'origine par une valeur de s égale en général à 0,007 $\mathring{A}^{-1}$. A partir de cette limite, elles croissent avec s jusqu'à un maximum, quels que soit l'amphiphile considéré et la concentration. Comme nous le montrerons plus loin (cf. chap. IV), l'existence de corrélations ne peut être invoquée pour expliquer ce comportement.

Nous avons rappelé ci-dessus que la variation de $i_n(s)/c_e$ et $j_n(s)/c_e$ à l'origine est dominée par le rayon de giration (éq. 33 - 35). La variation des courbes expérimentales pour s petit indique que le second terme du développement en série de l'intensité est positif, soit R_o^2 négatif : ceci n'est possible que si le premier et le second moment de la densité électronique sont de signe contraire (cf. éq. 31). Par conséquent, la densité électronique n'est pas uniforme à l'intérieur de chaque micelle, et fluctue au contraire autour de celle de l'eau.

Il est donc nécessaire de tenir grand compte de la distribution de densité électronique à l'intérieur des micelles, et de ne pas tomber dans l'erreur d'autres auteurs qui ont supposé arbitrairement la densité électronique des micelles uniforme (cf. chapitre précédent).

A. Analyse de l'intégrale totale des courbes de diffusion

Les considérations précédentes nous conduisent à l'image suivante de la solution micellaire. Nous y distinguons trois types de régions (fig. 11) :

a) paraffiniques : constituées par le volume intérieur des micelles, occupées par les groupes $-CH_2-$ et $-CH_3$. Nous admettons que ces régions ne contiennent pas d'eau, et que la densité électronique ρ_{par} y est constante et uniforme.

b) polaires : constituées, à la surface des micelles, par les volumes dans lesquels se trouvent les groupes polaires et tous leurs gegen-ions : ces régions sont évidemment hydratées ; la densité électronique y est notée ρ_{pol}.

c) "solvant" : régions occupées par l'eau non perturbée par les micelles ; on peut considérer que la densité électronique ρ_o y est constante.

Or, nous avons montré (éq. 19) que, sans hypothèse sur la structure de la solution, l'intégrale totale des courbes de diffusion est reliée au carré moyen des fluctuations de la densité électronique :

$$2\pi \int_s^2 \frac{j_n(s)}{c_e} ds = \frac{1}{\sum_j m_j} \int_V (\rho - \bar{\rho})^2 dv = \frac{1}{\sum m_j} \int_V (\rho^2 - \bar{\rho}^2) dv \quad (40)$$

Il est clair que chacune des régions énumérées ci-dessus donne sa contribution à l'intégrale ; pour expliciter ainsi cette dernière, il convient de prendre ρ_o comme niveau de référence :

$$2\pi \int_s^2 \frac{j_n(s)}{c_e} ds = \frac{1}{\sum m_j} \int_V (\rho^2 - \rho_o^2) dv + \frac{V}{\sum m_j} (\rho_o^2 - \bar{\rho}^2)$$

$$= \frac{1}{\sum m_j} \int_V (\rho^2 - \rho_o^2) dv + \frac{\rho_o^2 - \bar{\rho}^2}{c_e \bar{\rho}}$$

Appelons V_{pol} et V_{par} les volumes de l'échantillon occupés par les régions polaires et paraffiniques ; soient ψ_{pol} et ψ_{par} les volumes spécifiques partiels de ces deux régions : comme les régions paraffiniques ne sont pas solvatées, $\psi_{par} \equiv \rho_{par}^{-1}$. Notons par α le rapport entre le nombre d'électrons paraffiniques d'une molécule d'amphiphile et le nombre d'électrons de la molécule entière. On a :

$$V_{par} = \alpha\left[\sum_j m_j\right] \psi_{par} \qquad (41)$$

$$\left[\sum_j \Delta m_j\right]_{pol} = V_{pol}\left[\bar{\rho}_{pol} - \rho_o\right] = (1-\alpha)(\textstyle\sum m_j)(1 - \rho_o \psi_{pol}) \qquad (42)$$

or :

$$\int_V (\rho^2 - \rho_o^2)dv = (\rho_{par}^2 - \rho_o^2)\, V_{par} + (\overline{\rho_{pol}^2} - \rho_o^2)\, V_{pol} \qquad (43)$$

En combinant les éq. (41) (42) et (43) on obtient :

$$2\pi \int_s \frac{j_n(s)}{c_e} ds = \alpha\, \psi_{par}(\rho_{par}^2 - \rho_o^2) + (1-\alpha)(1 - \rho_o \psi_{pol}) \frac{\overline{\rho_{pol}^2} - \rho_o^2}{\bar{\rho}_{pol} - \rho_o} + \frac{\rho_o^2 - \bar{\rho}^2}{c\,\bar{\rho}} \qquad (44)$$

(1) (2) (3)

Le terme (1) de l'éq. (44) représente les hétérogénéités de densité des régions paraffiniques par rapport à l'eau ; le terme (2), analogue, est relatif aux régions polaires ; le terme (3) ramène le niveau ρ_o pris comme référence au niveau moyen $\bar{\rho}$ de la solution.

Pour la commodité du calcul, il convient de modifier le terme en ρ_{pol}, de la façon suivante :

$$\frac{\overline{\rho^2}_{pol} - \rho_o^2}{\bar{\rho}_{pol} - \rho_o} = \frac{\overline{\rho^2}_{pol} - \rho_o^2 + \bar{\rho}^2_{pol} - \bar{\rho}^2_{pol}}{\bar{\rho}_{pol} - \rho_o} = \bar{\rho}_{pol} + \rho_o + \frac{\overline{\rho^2}_{pol} - \bar{\rho}^2_{pol}}{\bar{\rho}_{pol} - \rho_o}$$

On déduit ainsi de l'équation (44) l'équation suivante, à laquelle nous nous référerons par la suite :

$$\overline{\rho}_{pol} + \frac{\overline{\rho^2}_{pol} - \overline{\rho}^2_{pol}}{\overline{\rho}_{pol} - \rho_o} = \left[2\pi \int_o^\infty \frac{J_n(s)}{c_e} ds - \alpha \psi_{par} (\rho^2_{par} - \rho^2_o) - \frac{\rho^2_o - \overline{\rho}^2}{c\rho} \right] \cdot \left[(1-\alpha)(1 - \rho_o \psi_{pol}) \right]^{-1} - \rho_o \qquad (45)$$

Ainsi, moyennant les hypothèses préalables sur l'uniformité des densités électroniques et la valeur de ρ_{par}, connaissant en outre ψ_{pol}, ρ_o, $\overline{\rho}$ et α, on peut déduire de l'intégrale totale la quantité $C(\rho_{pol})$, fonction de la distribution de la densité polaire :

$$C(\rho_{pol}) = \overline{\rho}_{pol} + \frac{\overline{\rho^2}_{pol} - \overline{\rho}^2_{pol}}{\overline{\rho}_{pol} - \rho_o}$$

Si on analyse la variation de cette quantité avec la concentration, deux cas se présentent.

- $C(\rho_{pol})$ varie avec la concentration.

Plusieurs interprétations peuvent alors être proposées. Si les micelles sont monodisperses, la distribution des gegen-ions autour de chaque micelle se modifie, ou la forme des micelles elle-même varie. Si les micelles ne sont pas identiques à une concentration donnée, la proportion des différents types de micelles dépend de la concentration.

- $C(\rho_{pol})$ est indépendant de c_e, du moins dans un domaine limité de concentrations.

Cette condition doit être satisfaite pour que la forme des micelles soit invariable dans le domaine de concentrations en question ; dans ce cas, il est probable que les micelles sont monodisperses. Par la suite, la

constance de $C(\rho_{pol})$ sera pour nous une condition nécessaire pour admettre les micelles monodisperses.

B Analyse du comportement asymptotique des courbes expérimentales

On constate (cf. chap. IV) qu'en général les courbes expérimentales $s^3 j_n(s)/c_e$, pour s suffisamment grand, tendent à être constantes (dans la limite de la précision expérimentale). Ce fait justifie l'hypothèse que la solution micellaire est un milieu à plusieurs densités uniformes (cf. page 65).

Dans ce cas, la densité électronique est uniforme non seulement dans l'eau entre micelles, et dans la région paraffinique de celles-ci, mais également dans la région polaire de chaque micelle. Compte tenu du paragraphe précédent, il faut à nouveau distinguer deux cas.

*
* *

1) Si la densité $C(\rho_{pol})$ dépend de la concentration, nous ne savons pas si les micelles sont monodisperses. Si elles ne le sont pas, la densité polaire peut varier d'un type de micelle à l'autre, tout en étant uniforme dans chacune. Dans ce cas, il n'est donc pas possible d'utiliser un modèle de milieu à plusieurs densités constantes : le nombre de ces densités est inconnu.

*
* *

2) Si la quantité $C(\rho_{pol})$ est indépendante de c_e dans un certain domaine de concentrations, nous supposons les micelles monodisperses dans

ce domaine : la densité polaire ρ_{pol} est uniforme et identique pour toutes les micelles ; sa valeur est calculée grâce à l'équation (45), car dans ce cas $\overline{\rho^2}_{pol} \equiv \overline{\rho_{pol}}^2 \equiv \rho_{pol}$, et :

$$C(\rho_{pol}) \equiv \rho_{pol}$$

La solution comporte alors trois régions à densité uniforme : ρ_o, ρ_{par} et ρ_{pol}. De plus, dans une micelle, on peut admettre que la surface de discontinuité (ρ_{pol}, ρ_{par}) est homothétique de la surface extérieure correspondant à la discontinuité (ρ_{pol}, ρ_o) : on peut alors utiliser l'équation (38) établie pour des particules de forme soit sphérique, soit lamellaire, soit en bâtonnet. Dans cette équation, les indices 1 se réfèrent aux régions paraffiniques, et les indices 2 aux régions polaires ; de plus, certains termes se simplifient, du fait que $\psi_{par} \equiv [\rho_{par}]^{-1}$ par hypothèse. On obtient ainsi l'équation (46), que nous utiliserons dans l'interprétation, et qui est valable pour trois formes hypothétiques de micelles identiques :

$$\lim_{s \to \infty} s^3 j_n(s) = \frac{1}{16\pi^2} \left(\frac{S}{V}\right)_{par} \cdot c_e \alpha \psi_{par} \left[(\rho_{pol} - \rho_{par})^2 \left[1 + \frac{(1-\alpha)(1-\rho_o \psi_{pol})}{\alpha \psi_{par} (\rho_{pol} - \rho_o)} \right]^n (\rho_{pol} - \rho_o)^2 \right] \quad (46)$$

où n est respectivement égal à :

(0 pour des lamelles
(
($\frac{1}{2}$ pour des bâtonnets
(
($\frac{2}{3}$ pour des sphères

TECHNIQUE EXPERIMENTALE

I PREPARATION DES SOLUTIONS MICELLAIRES

Origine des amphiphiles

Nous nous sommes procurés certains amphiphiles à l'état pur : le laurylsulfate de sodium provient des Ets. MERCK, le bromure et le chlorure de cétyltriméthylammonium respectivement des Ets. HOCHST et DELTA.

Nous avons préparé les savons de sodium saturés et l'oléate de sodium en neutralisant les acides gras en solution méthanolique par une quantité équimoléculaire de soude alcoolique ; les savons ont été précipités puis lavés plusieurs fois à l'éther anhydre. Les acides gras saturés proviennent des Ets. EASTMANN KODAK. Nous avons utilisé deux échantillons d'acide oléique, provenant l'un des Ets. PROLABO, l'autre (très pur) des Ets. FLUKA ; ces deux échantillons se sont révélés identiques en ce qui concerne la diffusion des rayons X.

*

* *

Préparation des échantillons

Les solutions sont préparées par pesée de la quantité voulue d'eau et d'amphiphile. Elles sont homogénéisées par chauffage en récipient étanche dans une étuve.

La concentration pondérale de chaque solution est déterminée après l'expérience de rayons X, par extrait sec de l'échantillon ; elle est exprimée par c, gramme d'amphiphile par gramme de solution. La concentration pondérale c_m en amphiphile micellisé s'en déduit, par soustraction de la c.m.c. - (cf. p. 7) :

$$c_m = c - c.m.c.$$

Pour le S.L.S., C_{12} Na et C_{14} Na, nous avons utilisé les valeurs de la c.m.c. portées dans le tableau 1 (cf. chap. Historique) ; dans le cas des autres amphiphiles, la c.m.c. est négligeable devant les valeurs expérimentales de c.

La concentration électronique c_e, exprimée en électron d'amphiphile micellisé par électron de solution, se déduit de c_m :

$$c_e = \left[1 + \frac{Z_{eau}}{M_{eau}} \frac{M_a}{Z_a} \frac{1 - c_m}{c_m} \right]^{-1}$$

Z_a étant le nombre d'électrons de la molécule d'amphiphile, et M_a sa masse moléculaire.

*

* *

Détermination des volumes spécifiques partiels

Nous avons déterminé les volumes spécifiques partiels de plusieurs amphiphiles, par picnométrie de solutions micellaires de concentration connue : C_{12} Na (80°), C_{14} Na (80°), ONa (25°), C.T.A.B. (25° à 70°), C.T.A.Cl. (27°). Ces différentes valeurs sont reportées dans le tableau 3, au chapitre suivant.

Les mesures ont été faites dans le laboratoire de M. KOVACS. Nous avons utilisé des picnomètres à capillaire, étalonnés au mercure ; leur remplissage a lieu sous vide, à partir d'amphiphile sec et d'eau dégazée. La stabilité de la température de mesure (au 1/100 de degré près) est assurée par un thermostat.

II APPAREILLAGE

A) APPAREILLAGE CRISTALLOGRAPHIQUE

Quelques expériences préliminaires nous ont montré que les diagrammes de diffusion aux petits angles par une solution micellaire consistent en une bande floue dont le ou les maxima se situent en général entre $s = 0{,}010\ \mathring{A}^{-1}$ et $s = 0{,}025\ \mathring{A}^{-1}$. Il est donc nécessaire d'explorer le diagramme de diffraction dans une zone correspondant à $s < 0{,}050\ \mathring{A}^{-1}$ environ.

*

* *

Mesures absolues : diffractomètre à compteur de Geiger-Müller.

Nous avons utilisé un diffractomètre Philips à compteur de Geiger-Müller, à enregistrement graphique, type PW 1010, 1050 et 1051 ; cet appareil a été adapté aux exigences des mesures absolues.

La source de rayons X est constituée par un tube scellé à anticathode de cuivre, à foyer fin, alimenté par un générateur de haute tension stabilisée;

La géométrie du montage est indiquée dans la figure (8). Le rayonnement issu du tube tombe sur un monochromateur à lame de quartz courbée, qui isole la raie $K\alpha_1$ du cuivre, et la focalise en un segment de droite. Celui-ci est suffisamment fin, et sa longueur dans le plan récepteur suffisamment grande devant la largeur de la diffusion, pour qu'on puisse traiter la collimation comme linéaire et infiniment longue (cf. chapitre précédent, p. 31).

La collimation est assurée par deux fentes à lèvres de tantale, d'ouverture réglable au 1/100e de mm. La première définit la largeur du

faisceau (et par suite son intensité) ; la seconde élimine la diffraction parasite due aux lèvres de la première. Un puits réglable en position, placé juste avant le point de focalisation, masque la zone souillée par la diffusion de la première fente.

L'échantillon est placé après la seconde fente, au centre d'un goniomètre dont l'axe coïncide avec le centre du cercle de focalisation. Le signal de diffusion est reçu par un compteur de Geiger-Müller, qui est monté sur le bras mobile du goniomètre, et qui se déplace continuement, de façon à décrire le cercle de focalisation. L'amplitude de ce mouvement et sa vitesse sont choisies en fonction de l'expérience ; en général, nous avons adopté un balayage de 2/100e de degré à la minute, de $2\theta = 0°$ à $2\theta = \pm 5°$ soit $-0{,}05\ \text{Å}^{-1} < s < +0{,}05\ \text{Å}^{-1}$.

Les impulsions reçues par le compteur, après amplification, sont transmises à un intégrateur-enregistreur. La courbe de diffusion obtenue mesure les coups enregistrés par unité de temps, en fonction du paramètre $s = 2 \sin\theta/\lambda$.

La mesure absolue repose sur la comparaison de l'intensité diffusée et de l'énergie totale du faisceau incident. Le rapport entre les intensités des deux faisceaux atteint 10^6 : aussi on doit atténuer le faisceau direct, au moment de sa mesure, grâce à des filtres calibrés. Ces filtres sont constitués par des feuilles de nickel ; ils ont été étalonnés au préalable avec précision [72]. La comparaison suppose en outre une stabilité parfaite du faisceau incident durant toute l'expérience, ce qui est effectivement réalisé par le générateur.

Les caractéristiques du montage que nous avons utilisé sont les suivantes :

Générateur : 30 K V ; 22 m A

Dimensions du foyer sur l'anticathode : $0{,}4 \times 8\ \text{mm}^2$

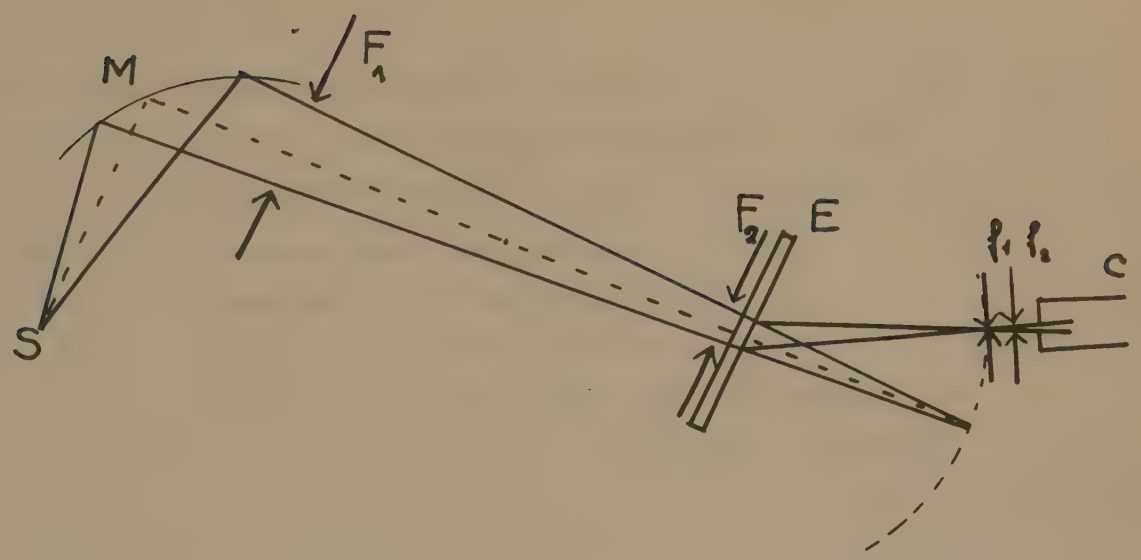


Figure 8 : Schéma du montage expérimental du diffractomètre Philips. S : source de rayons X. M : monochromateur. F_1 :fente définissant le faisceau. F_2 : fente stoppant la diffusion par les lèvres de F_1. E : échantillon. f_1 et f_2 : fentes du compteur Geiger C.

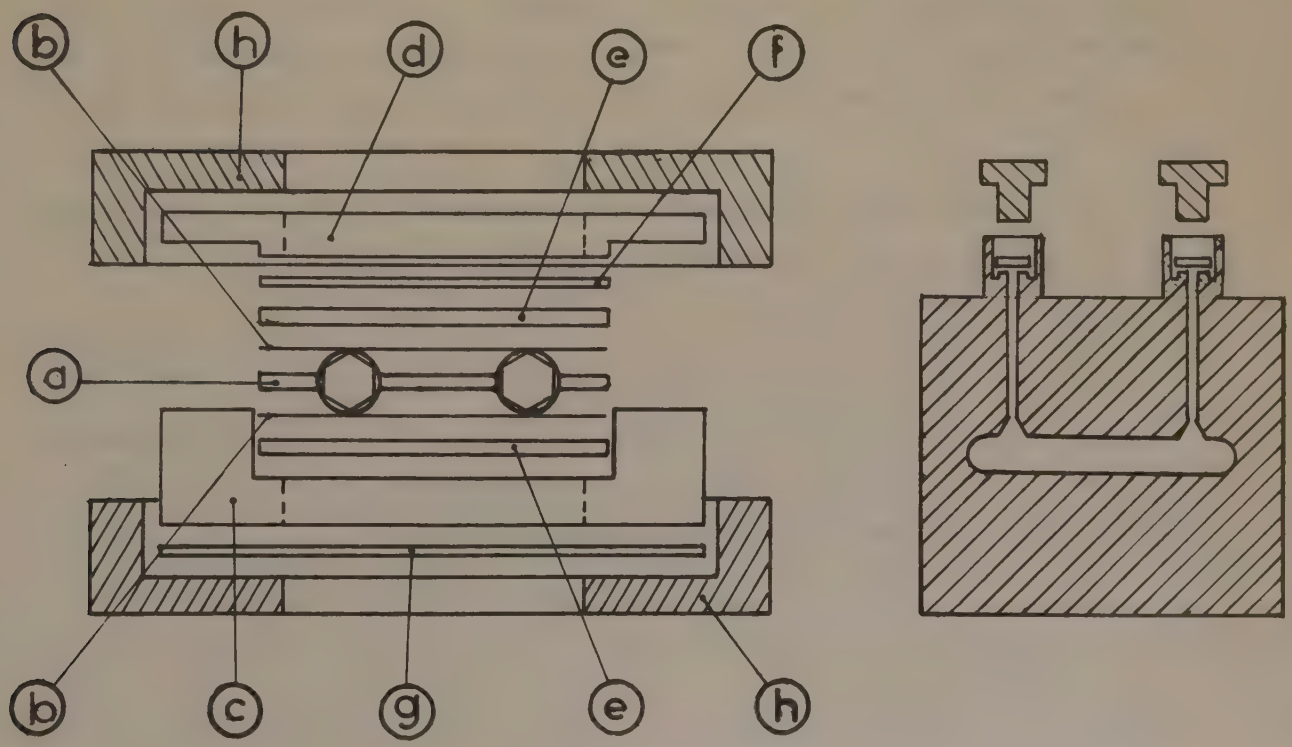


Figure 9 : Schéma de la cuve porte-échantillon chauffante. Vue en élévation de l'ensemble cuve-four (à gauche) et section de la cellule a) suivant sa demi épaisseur.

Monochromateur : Distance source de RX - lame : 9,5 cm
Distance lame - point de focalisation : 41 cm
Distance échantillon - point de focalisation : 10,5 cm

Collimation : Distance entre les deux fentes : 22 cm
Ouverture de la 1ère fente : 1 mm
Ouverture de la 2ème fente : 0,65 mm
Largeur du puits en unités s (ou zone aveugle) :
$-0{,}006 < s < 0{,}006\ \text{Å}^{-1}$

*
* *

Chambre de diffusion des rayons X aux petits angles, à détection photographique

Nous avons accessoirement utilisé une chambre de diffusion aux petits angles à collimation linéaire, et à détection photographique, mise au point dans notre laboratoire par R. BARO et V. LUZZATI. Nous renvoyons à ces derniers pour sa description [73], et n'indiquons ici que les caractéristiques du montage.

Générateur : Tube Beaudouin démontable, 35 KV, 5m A,
Dimensions du foyer sur l'anticathode :
1,2 mm x 0,1 mm

Rayonnement utilisé : Raie $K\alpha_1$ du cuivre

Monochromateur : Distance source de RX - lame : 12 cm
Distance lame - point de focalisation : 51 cm
Distance échantillon - point de focalisation : 17 cm

B) CELLULE PORTE-ECHANTILLON

Pour les expériences utilisant la chambre à détection photographique, nous avons employé des cellules porte-échantillons et un four construits par H. MUSTACCHI et décrits dans sa thèse à laquelle nous nous référons [3].

*

* *

Pour les mesures absolues utilisant le diffractomètre Philips, nous avons mis au point le dispositif schématisé figure (9). La cuve contenant la solution est une plaque plane et rectangulaire (a) en laiton chromé, percée d'une cavité centrale qui constitue le volume offert à la solution ; elle est fermée latéralement par deux feuilles minces de mica (b). Le remplissage se fait par deux canaux fins percés dans l'épaisseur de la cuve. L'étanchéité de la cuve est assurée par pression entre deux pièces en laiton (c,d) vissées l'une sur l'autre, par l'intermédiaire de joints rectangulaires en caoutchouc (e), et d'une plaque de laiton (f).

Nous avons construit un four s'adaptant sur cette cuve. Il est constitué par une semelle chauffante (g) de faible épaisseur, placée sur une face de la cuve, et par une enveloppe isolante d'asbestholite (h). Un couple thermoélectrique BTE-CTE est encastré dans la cuve, aussi près que possible de l'échantillon, pour la mesure et la régulation de la température ; la régulation est assurée au degré près par un dispositif automatique Coreci.

Lorsque la solution est liquide à température ordinaire, le remplissage des cellules porte-échantillons s'effectue à l'aide d'une seringue. Pour certains amphiphiles, (savons de sodium saturés), les solutions micellaires que nous étudions à chaud sont des coagels solides à

température ordinaire. Le remplissage s'effectue alors à l'étuve, à l'aide d'un réservoir étanche qui s'adapte à la cuve et supprime les risques d'évaporation.

*

* *

Mesure de l'épaisseur des échantillons

Nous avons vu au chapitre précédent que, pour normer les courbes expérimentales, il faut déterminer η , nombre d'électrons d'une tranche cylindrique d'échantillon , de surface de base égale à 1 cm^2, et de hauteur égale à l'épaisseur e de la cuve.

$$\eta = e_{(cm)} \cdot \overline{\rho}(e^- / \mathring{A}^3) \cdot 10^{24}$$

Déterminer η suppose mesurer e. Pour cela, on pourrait songer à un dispositif optique constitué par deux microscopes alignés visant les faces de la lame ; on déterminerait ainsi l'épaisseur de l'échantillon en un point de la surface. Mais cette méthode ne convient pas pour déterminer l'épaisseur à chaud, car souvent les faces ne sont plus planes par suite de déformations des micas. Nous avons préféré une méthode moins directe, basée sur la détermination du coefficient d'absorption, méthode qui a l'avantage de mesurer l'épaisseur moyenne de la partie d'échantillon irradiée.

Nous mesurons I_o, énergie du faisceau incident ayant traversé la cuve remplie par la solution à la température étudiée, et I'_o énergie de ce même faisceau ayant traversé la cuve vide. D'autre part, nous déterminons le coefficient massique d'absorption de l'amphiphile, μ_a, à partir de ceux des éléments donnés par les tables, et nous mesurons celui de

l'eau, μ_e, à partir de l'absorption de cuves d'eau d'épaisseur calibrée. L'épaisseur e_{cm} s'exprime en fonction de I_o, I'_o, μ_a, μ_e, c (concentration pondérale) et d (densité de la solution, en gr/cm^3), par :

$$e_{cm} = \frac{\text{Log } I / I'_o}{d\left[c\mu_a + (1 - c)\mu_e\right]}$$

III DEPOUILLEMENT DES RESULTATS

Pour faire une expérience de diffusion des rayons X avec mesure absolue, nous enregistrons l'intensité diffusée par la solution, en fonction de l'angle de diffusion. A partir de cet enregistrement, nous mesurons, en fonction de l'abscisse $s = 2 \sin \theta/\lambda$, l'intensité diffusée en millimètres, puis en coups enregistrés par minutes, conversion faite compte tenu de la sensibilité de l'enregistreur : I(s).

D'autre part, en atténuant le faisceau incident par des filtres calibrés, et en le balayant de façon continue avec une vitesse angulaire connue, et avec la même fente réceptrice que dans l'expérience précédente, nous déterminons l'énergie totale du faisceau direct, en nombre de coups enregistrés par minutes

$$\int i_o(s)\, d\sigma_s .$$

Ayant mesuré l'épaisseur de l'échantillon et connaissant sa densité moyenne, nous pouvons calculer l'intensité normée relative à la solution. Pour éliminer certains facteurs expérimentaux parasites (en particulier, la diffusion de l'air), nous répétons la même expérience avec la cuve remplie d'eau, normons de façon analogue la courbe obtenue, et retranchons cette fonction de la première. Nous obtenons ainsi la fonction $j_n(s)$ expérimentale :

$$j_n(s)^{\cdot} = \left[\frac{I(s)}{\nu \eta \int i_o(s) d\sigma_s} \right]_{\text{solution}} - \left[\frac{I(s)}{\nu \eta \int i_o(s) d\sigma_s} \right]_{\text{solvant}}$$

RESULTATS EXPERIMENTAUX ET INTERPRETATION

Avant d'exposer nos résultats, nous décrirons nos données expérimentales, puis nous résumerons la méthode que nous utiliserons pour les interpréter, et qui est basée sur la discussion théorique faite précédemment dans ce mémoire.

DONNEES EXPERIMENTALES

Les données expérimentales dont nous disposons pour étudier la structure d'une solution micellaire appartiennent à deux catégories. D'une part, nous mesurons le volume spécifique partiel de l'amphiphile et nous en déduisons différentes valeurs, comme nous l'exposons ci-dessous ; d'autre part, en enregistrant la diffusion des rayons X aux petits angles, nous déterminons la courbe $j_n(s)/c_e$ représentant l'intensité diffusée, en valeur absolue.

a) Volumes spécifiques partiels

A partir du volume spécifique partiel de l'amphiphile, il convient de déterminer certains paramètres qui interviennent à deux stades différents de l'interprétation.

En premier lieu, afin de normer les courbes expérimentales pour obtenir la fonction $j_n(s)$, il est nécessaire de connaître la densité électronique moyenne de la solution, $\overline{\rho}$, (cf. chap. précédent, p. 57). Celle-ci se déduit de la concentration électronique c_e, et des volumes spécifiques partiels de l'eau, ψ_e, et de l'amphiphile, ψ_a :

$$\overline{\rho} = \left[c_e \psi_a + (1 - c_e) \psi_e \right]^{-1}$$

ψ_e et ψ_a (en $\mathring{A}^3/e^-$) sont calculés à partir des volumes spécifiques partiels v_e et $\bar{v}_a$ exprimés en $cm^3/gr.$, grâce à la relation :

$$\psi\ (\mathring{A}^3 / gr) = \bar{v}\ (cm^3 / gr) \cdot \frac{M}{N\ Z}$$

où M est la masse moléculaire, Z le nombre d'électrons de la molécule, et N le nombre d'Avogadro.

Les valeurs de ψ_a ont été déduites de mesures de picnométrie publiées par différents auteurs, en ce qui concerne le S.L.S. et les savons C_{16} Na et C_{18} Na ; pour les autres amphiphiles, nous avons utilisé nos propres mesures (cf. chap. précédent 52). Les différentes valeurs de $\bar{v}_a$ et ψ_a, avec leurs références, sont portées dans le tableau (8). Nous les avons utilisées pour calculer la densité électronique moyenne de chaque solution étudiée.

*

* *

Au stade ultérieur de l'interprétation des résultats, nous utilisons pour la distribution de densité électronique de la solution un modèle où la densité est uniforme dans des régions dites "paraffiniques", "polaires", et "solvant", (cf. figure 11, et chap. théorique 46). Pour utiliser les équations qui dérivent de ce modèle (45 - 46), il faut connaître les volumes spécifiques partiels ψ_{pol} et ψ_{par} qui y figurent comme constantes. Ceci nécessite au préalable une définition de ces différents volumes partiels. Par hypothèse :

- le volume spécifique partiel ψ_{pol} est celui du groupe polaire de la molécule d'amphiphile : - COONa pour les savons saturés et pour l'oléate de sodium, - OSO_3Na pour le S.L.S., - $N(CH_3)_3$ Br ou - $N(CH_3)_3$ Cl pour le bromure, ou le chlorure de cétyltriméthylammonium.

TABLEAU 3

Amphiphile	T°	$\bar{v}_a$ (cm^3/gr)	ψ_a ($\AA^3/e^-$)	$\bar{v}_{par}$ (cm^3/gr)	ψ_{par} ($\AA^3/e^-$)	$\bar{v}_{pol}$ (cm^3/gr)	ψ_{pol} ($\AA^3/e^-$)
S.L.S. (74)	27°	$0,85_7$	2,69	1,26	3,64	$0,34_3$	1,15
	70°	$0,92_2$	2,83	1,30	3,77	$0,38_6$	1,29
$C_{12}Na$	70°	$0,96_6$	2,97	1,31	3,80	$0,22_7$	0,77
$C_{14}Na$	70°	$1,01_0$	3,03	1,29	3,75	$0,22_8$	0,77
$C_{16}Na$ (75)	80°	$1,03_5$	3,11	1,29	3,74	$0,22_8$	0,77
$C_{18}Na$ (75)	90°	$1,05_9$	3,17	1,29	3,74	$0,22_9$	0,77
ONa	27°	$0,99_7$	3,00	$1,21_5$	3,55	$0,22_6$	0,77
C.T.A.B.	27°	$0,99_6$	3,02	$1,23_5$	3,57	$0,61_1$	2,04
	50°	$1,01_4$	3,08	1,26	3,64	$0,61_7$	2,06
	70°	$1,02_7$	3,13	1,28	3,69	$0,62_1$	2,08
C.T.A.Cl.	27°	1,11	3,26	$1,23_5$	3,57	$0,81_7$	2,50

- le volume spécifique partiel ψ_{par} est celui du reste de la molécule, qui est constitué par des groupes $-CH_2-$ et $-CH_3$, ainsi que du groupe $-CH = CH-$ dans le cas de l'oléate de sodium. Ceci posé, le volume partiel d'une molécule d'amphiphile est la somme du volume partiel de sa partie paraffinique, et de celui de sa partie polaire :

$$Z_a \psi_a = Z_{par} \psi_{par} + Z_{pol} \psi_{pol}$$

ψ_a étant mesuré, ψ_{par} peut être calculé si ψ_{pol} est connu, et vice-versa. Deux cas se présentent :

1) <u>Savons saturés, S.L.S., C.T.A.B. et C.T.A.Cl.</u> : pour ces amphiphiles, la partie paraffinique d'une molécule contient un groupe $-CH_3$ et n groupes $-CH_2-$ (n dépendant du composé) ; aussi on peut admettre que :

$$\psi_{par} = \frac{1}{Z_{par}} \left[9 \ \psi_{-CH_3} + 8n \ \psi_{-CH_2} \right]$$

Les volumes partiels des groupes $-CH_3$ et $-CH_2-$ permettent alors d'évaluer ψ_{par}. Or, plusieurs faits expérimentaux que nous avons rappelés (cf. chap. Historique 9-17) indiquent qu'à l'intérieur d'une micelle ces groupes ne sont pas cristallisés, et adoptent au contraire une configuration désordonnée, proche de celle qui existe dans une paraffine liquide. Aussi, pour déterminer ψ_{-CH_3} et ψ_{-CH_2-}, il convient de se référer aux paraffines normales, à l'état fondu [76]. En effet, le volume molaire d'une paraffine $CH_3 - (CH_2)_n - CH_3$ ($8 \leqslant n \leqslant 30$) est linéairement proportionnel à sa masse moléculaire, ce qui correspond à la relation :

$$M\bar{v} = 2 M_{-CH_3} \cdot \bar{v}_{-CH_3} + (n + 2) M_{-CH_2-} \bar{v}_{-CH_2-}$$

La représentation de $M\bar{v}$ en fonction de n permet de déterminer $\bar{v}_{-CH_3}$ et $\bar{v}_{-CH_2-}$ (figure 10). Nous avons ainsi obtenu $\bar{v}_{-CH_3}$ et $\bar{v}_{-CH_2}$ à 30°.

50°, et 100°, et les avons extrapolés entre ces températures (tableau 4).

Tableau 4

T°	27°	50°	70°	80°	90°
$\overline{v}_{-CH_3}$ (cm^3/gr)	2,18	2,29	2,39	2,44	2,48
ψ_{-CH_3} ($\AA^3/e^-$)	6,04	6,36	6,62	6,76	6,90
$\overline{v}_{-CH_2-}$ (cm^3/gr)	1,16	1,18	1,19	1,20	1,21
ψ_{-CH_2-} ($\AA^3/e^-$)	3,39	3,44	3,48	3,50	3,52

C'est à partir de ces valeurs que nous avons déterminé ψ_{par} pour chacun de ces amphiles, à la température étudiée. Nous avons ensuite déduit ψ_{pol} de ψ_a (mesuré) et ψ_{par}.

2) Oléate de sodium : pour cet amphiphile, la présence de doubles liaisons dans la région paraffinique rend l'emploi de la méthode précédente délicat. Aussi nous avons adopté pour le volume partiel du groupe carboxylique la valeur de ψ_{pol} déterminée précédemment pour les savons de sodium ; ayant mesuré ψ_a, nous avons ensuite déduit ψ_{par} de ψ_a et ψ_{pol}.

Les différentes valeurs des volumes partiels sont groupées dans le tableau (3).

b) Diffusion des rayons X

Nous avons systématiquement étudié les solutions micellaires des divers amphiphiles en fonction de la concentration : pour chaque

amphiphile, nous avons examiné une dizaine de solutions de concentrations différentes, comprises entre $c_e = 0,05$, et la concentration limite où, à la température étudiée, la solution isotrope est en démixtion avec le gel mésomorphe. Rappelons que la concentration électronique c_e est relative à l'amphiphile micellisé : elle est égale à la différence entre la concentration totale de l'amphiphile et sa c.m.c., exprimée en électron d'amphiphile micellisé par électron de solution (cf. chapitre précédent).

Les données de la diffusion sont exprimées sous la forme de courbes $j_n(s)/c_e$, obtenues par la normation de l'intensité diffusée aux petits angles, suivant la méthode exposée précédemment (cf. chap. précédent). Pour les différents amphiphiles, certaines de ces courbes $j_n(s)/c_e$ sont représentées dans les figures (12, 19, 24, 30, 34, 38 et 42).

Lorsque s est supérieur à une valeur limite, voisine en général de $s = 0,03\ \mathring{A}^{-1}$, les courbes $s^3\ j_n(s)/c_e$ tendent vers une constante, dans la limite du moins de la précision expérimentale : ceci est illustré par les figures 13, 20, 25, 31, 35, 39 et 43. Ce comportement asymptotique facilite le calcul de l'intégrale totale des courbes $j_n(s)/c_e$: on en déduit analytiquement la contribution de l'intégrale des intensités diffusées aux valeurs de s supérieures à $0,03\ \mathring{A}^{-1}$, ce qui s'ajoute au terme relatif à $s \leqslant 0,03\ \mathring{A}^{-1}$, calculé par sommation numérique des courbes expérimentales.

Nous avons groupé dans le tableau(5) les valeurs des intégrales totales des courbes de diffusion, et celles des limites constantes des fonctions $s^3 j_n(s)/c_e$, pour $s \to \infty$, pour toutes les solutions étudiées. Jointes aux courbes $j_n(s)/c_e$, elles constituent la base expérimentale de l'interprétation qui va suivre.

Tableau 5a.

Amphiphile	c	$10^3 \cdot 2\pi \int_0^\infty \frac{s j_n(s) ds}{c_e}$	$10^5 \cdot \lim_{s \to \infty} s^3 j_n(s)/c_e$	$C(\rho_{pol})$ (e$^-$/Å^3)
SLS 24°	0,07	21,5	6,5	0,395
	0,10	21,3	6,5	0,394
	0,12	22,0	6,5	0,397
	0,15	21,1	6,5	0,393
	0,23	22,0	6,5	0,397
	0,25	21,1	6,5	0,393
	0,34	25,0	6,5	0,409
SLS 70°	0,06	22,8	7,0	0,392
	0,07	22,1	7,0	0,389
	0,08	22,4	7,0	0,390
	0,09	21,6	7,0	0,387
	0,11	22,7	7,0	0,392
	0,15	22,7	7,0	0,392
	0,20	24,7	7,5	0,401
	0,24	26,3	8,0	0,408
	0,33	27,0	8,0	0,412
$C_{12}Na$ 70°	0,04	10,9	3,0	0,333
	0,05	12,3	3,0	0,339
	0,07	12,6	3,0	0,341
	0,09	12,1	3,0	0,339
	0,11	13,2	3,0	0,344
	0,15	14,0	3,0	0,346
	$0,16_5$	13,9	3,0	0,347
	$0,19_5$	14,2	3,0	0,348
	0,22	14,3	3,0	0,349
	$0,24_6$	15,0	3,0	0,352
	$0,27_5$	14,4	3,0	0,349
$C_{14}Na$ 70°	$0,05_7$	11,6	2,5	0,338
	0,07	12,5	2,5	0,339
	0,10	12,5	2,5	0,338
	$0,14_6$	12,6	2,5	0,344
	$0,16_1$	12,7	2,5	0,345
	$0,19_0$	12,8	2,5	0,345
	0,22	13,8	2,5	0,351
	$0,24_3$	15,0	2,5	0,358
$C_{16}Na$ 80°	0,05	11,3	2,0	0,338
	0,07	11,1	2,0	0,338
	0,10	$11,6_5$	2,0	0,340
	0,12	$11,5_5$	2,0	0,340
	0,16	$11,6_5$	2,0	0,340
	0,18	$11,7_5$	2,0	0,341

Tableau 5b.

Amphiphile	c	$10^3\ 2\pi \int_0^\infty \frac{s j_n(s)ds}{c_e}$	$10^5 \lim_{s\to\infty} s^3 j_n(s)/c_e$	$C(\rho_{pol})(e^-/\mathring{A}^3)$
$C_{18}Na$ 90°	0,05	11,6	1,8	0,342
	0,07	11,4	1,8	0,340
	0,10	11,4	1,8	0,340
	0,11	11,4	1,8	0,340
	$0,14_5$	$11,8_5$	1,8	0,344
	0,16	11,9	1,8	0,344
	$0,19_5$	12,2	1,8	0,348
	$0,21_5$	12,3	1,8	0,349
ONa 24°	0,04	10,1	1,5	0,354
	0,05	9,8	1,5	0,352
	0,06	9,5	1,5	0,349
	$0,08_5$	9,7	1,5	0,351
	0,11	10,0	1,5	0,353
	0,16	10,6	1,5	0,357
	0,18	10,6	1,5	0,357
	$0,19_7$	10,3	1,5	0,355
CTAB 24°	0,03	6,0	1,0	0,346
	$0,05_3$	6,9	1,3	0,353
	$0,05_2$	5,6	0,6	0,341
	$0,07_2$	5,3	0,6	0,339
	0,07	7,4	1,5	0,358
	0,08	8,0	1,7	0,364
	0,09	8,0	2,0	0,372
	0,10	9,9	2,2	0,381
	$0,11_5$	9,5	2,2	0,377
	$0,11_8$	9,6	2,2	0,378
	$0,14_6$	9,5	2,2	0,383
	0,15	10,2	2,2	0,384
	$0,19_7$	10,5	2,2	0,378
CTAB 50°	0,05	6,8	1,2	0,340
	0,07	6,7	1,2	0,340
	0,12	7,4	1,2	0,346
	$0,14_8$	7,2	1,2	0,344
	0,17	7,2	1,2	0,344
	$0,21_8$	8,6	1,5	0,357
	0,25	8,5	1,5	0,356

Amphiphile	c	$10^3 \, 2\pi \int_0^\infty s j_n(s) ds \,/\, c_e$	$10^5 \lim_{s \to \infty} s^3 j_n(s)/c_e$	$C(\rho_{pol})(e^-/\mathring{A}^3)$
CTAB 70°	0,05	7,7	1,5	0,336
	0,07	8,2	1,5	0,341
	0,11	8,2	1,5	0,341
	$0,12_7$	8,1	1,5	0,340
	$0,14_9$	8,1	1,5	0,340
	0,17	8,5	1,5	0,344
	0,19	8,2	1,5	0,341
	0,24	8,6	1,5	0,344
CTA Cl 27°	0,05	6,0	0,4	
	0,07	5,9	0,4	
	0,10	5,7	0,5	
	0,17	5,7	0,5	
	0,24	5,8	0,5	
	0,29	5,6	0,5	
	0,33	5,7	0,5	
	0,36	5,7	0,5	
	0,37	6,0	0,5	
	0,38	5,8	0,5	

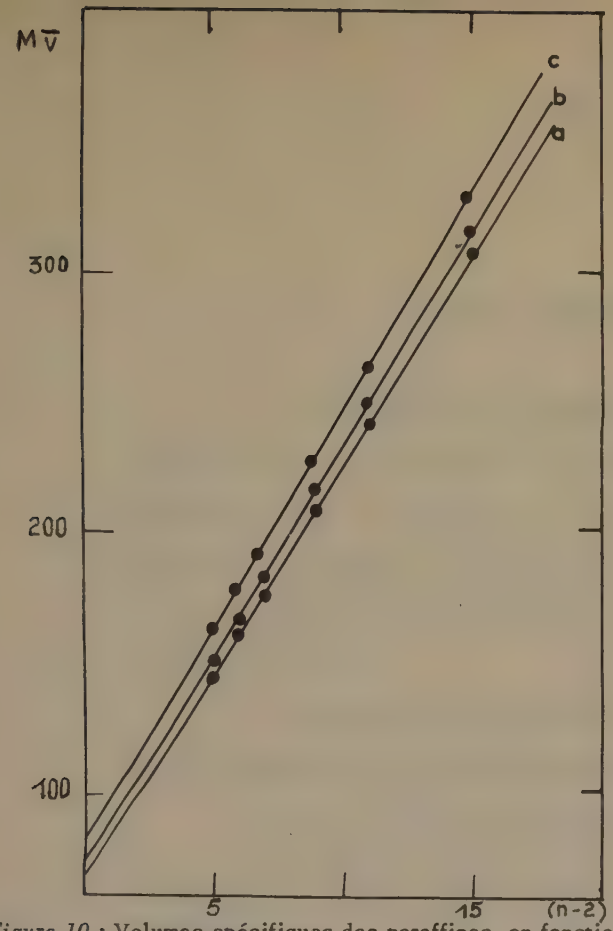


Figure 10 : Volumes spécifiques des paraffines, en fonction du nombre d'atomes de carbone ; a) 20° - b) 50° - c) 100°.

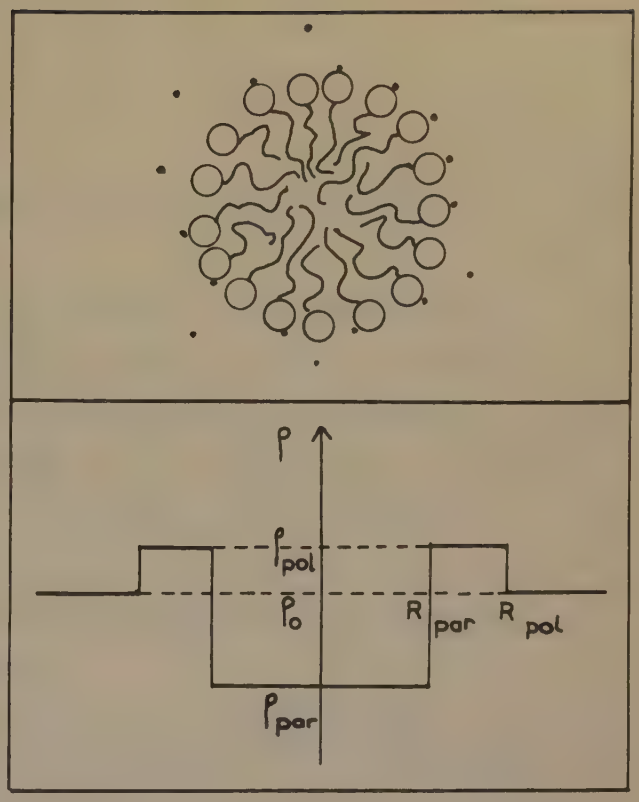


Figure 11 : Représentation schématique de la distribution de densité électronique d'une micelle dans l'eau. (micelle sphérique en section ; cercles : groupes polaires, points : gegenions.)

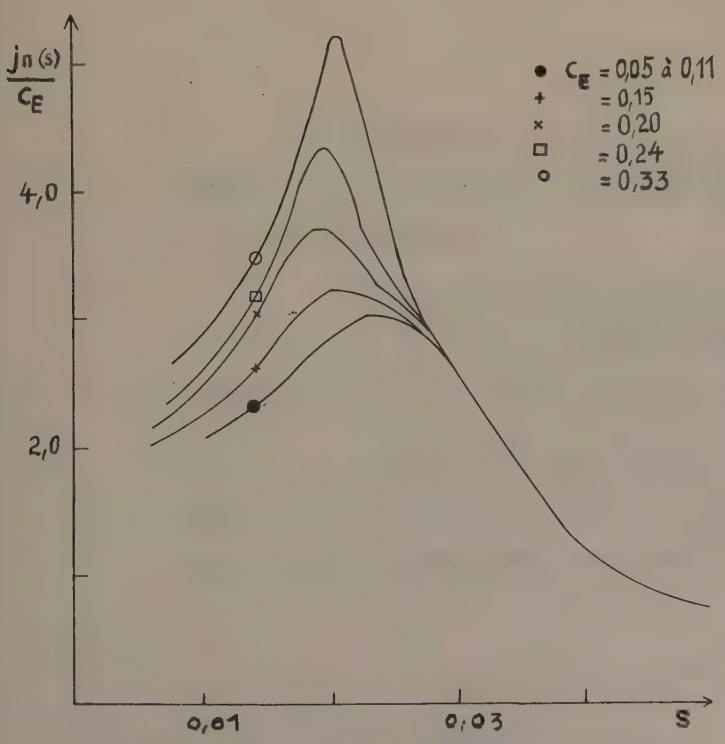


Figure 12 : S.L.S. à 70° : courbes expérimentales $j_n(s)/c_e$ pour quelques concentrations.

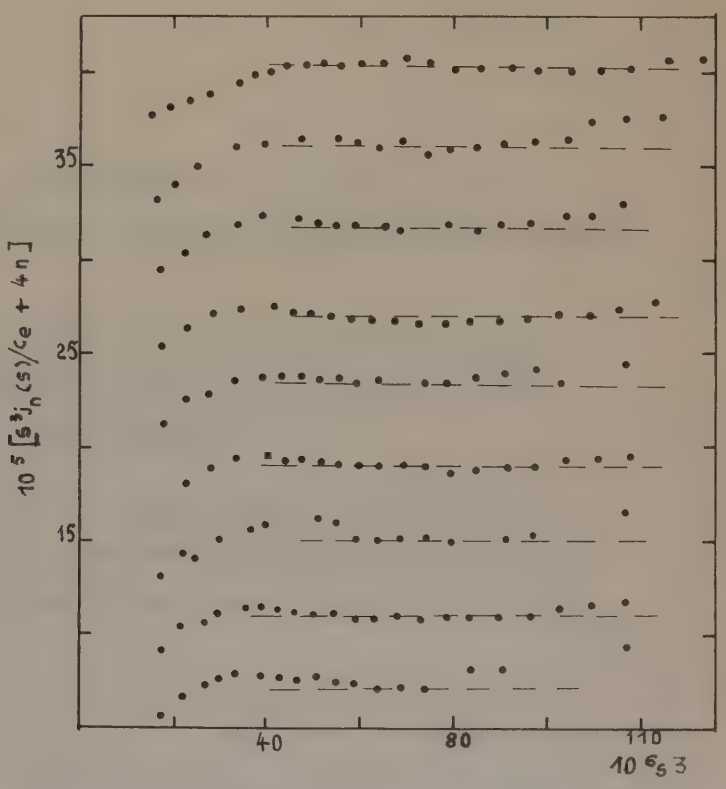


Figure 13 : S.L.S. à 70 ° : $s^3 j_n(s)/c_e$ pour différentes concencentrations : c_e=0,06 (n =0) ; 0,07 (n=1) ; 0,08 (n=2) ; 0,09 (n=3) ; 0,11 (n=4) ; 0,15 (n=5) ; 0,20 (n=6) ; 0,24 (n=7) ; 0,33 (n=8).

SCHEMA D'INTERPRETATION

Le comportement asymptotique des courbes de diffusion justifie l'hypothèse que la solution micellaire est un milieu à plusieurs densités électroniques constantes. Pour les raisons que nous avons exposées au chapitre théorique de ce mémoire, (cf. page 46), nous décomposons la distribution de densité électronique suivant trois régions (figure 11), qui sont respectivement :

- les régions occupées par l'eau non perturbée par les micelles, où la densité ρ_o est évidemment constante,

- les régions paraffiniques des micelles, occupées par les groupes $-CH_3$, $-CH_2-$, (et éventuellement $-CH = CH-$), où la densité ρ_{par} est également constante,

- les régions polaires des micelles, où la densité ρ_{pol} est uniforme, du moins autour de chaque micelle.

*

* *

Les densités ρ_o et ρ_{par} sont connues ($\rho_{par} \equiv \psi_{par}^{-1}$); la densité ρ_{pol}, au niveau de chaque micelle, dépend de la structure de celle-ci et est inconnue.

Le problème de la structure de la solution micellaire est de déterminer la forme et la polydispersité des micelles en fonction de la concentration. Il se pose dans les termes suivants :

- existe-t-il des domaines de concentrations où les micelles sont identiques ; si oui, quelle est alors la morphologie des micelles : leur forme, leurs dimensions, c'est-à-dire celles de leurs régions paraffinique

et polaire, et la valeur de la densité polaire.

- en dehors de ces domaines de monodispersité, comment la forme des micelles se modifie-t-elle avec la concentration, et à quelle forme limite aboutit cette transition.

Pour résoudre ce problème, il convient de calculer tout d'abord la contribution des régions polaires à l'intégrale totale : quelle que soit la polydispersité des micelles et la distribution de ρ_{pol}, on détermine ainsi la quantité $C(\rho_{pol})$:

$$C(\rho_{pol}) = \overline{\rho}_{pol} + \frac{\overline{\rho^2_{pol}} - \overline{\rho_{pol}}^2}{\overline{\rho}_{pol} - \rho_o} = \left[2\pi \int_0^\infty s \frac{j_n(s)ds}{c_e} - \right.$$

$$\left. -\alpha \psi_{par} \left[\rho^2_{par} - \rho_o^2 \right] - \frac{\rho_o^2 - \overline{\rho}^2}{c\overline{\rho}} \right] \left[(1-\alpha)(1 - \rho_o \psi_{pol}) \right]^{-1} - \rho_o \quad (45)$$

Suivant la variation de $C(\rho_{pol})$ avec la concentration c_e, nous nous trouvons dans l'un des deux cas suivants.

Cas 1 $C(\rho_{pol})$ varie avec la concentration c_e

Dans le domaine de concentrations où $C(\rho_{pol})$ varie, il n'est pas possible de supposer les micelles identiques. Comme nous l'avons dit précédemment (cf. p. 48) la variation de $C(\rho_{pol})$ peut provenir soit de la modification de la forme de micelles identiques, soit d'un mélange en proportions variables de micelles non identiques.

Dans ce cas, l'analyse de la diffusion se borne à déterminer $C(\rho_{pol})$; d'autres considérations peuvent permettre de préciser à quoi aboutit cette transition de la structure des micelles en fonction de la concentration.

Cas 2 $C(\rho_{pol})$ est indépendant de la concentration, dans un domaine de concentrations défini

a) Détermination de la densité polaire

Puisque $C(\rho_{pol})$ est indépendant de c_e, on peut supposer que les micelles sont identiques, dans tout le domaine de concentrations considéré. La densité polaire ρ_{pol} est constante dans chaque micelle, et, puisque $\overline{\rho^2}_{pol} = \overline{\rho_{pol}}^2 = \rho_{pol}$, nous connaissons immédiatement sa valeur :

$$\rho_{pol} \equiv C(\rho_{pol})$$

b) Calcul des modèles

Dans le domaine de concentrations considéré, les micelles sont monodisperses, et la valeur constante de la densité polaire est connue : il reste à déterminer la forme des micelles et leurs dimensions.

Nous envisageons trois possibilités : les micelles sont soit des sphères, soit des bâtonnets, soit des lamelles. Ayant déterminé la valeur de ρ_{pol}, nous pouvons calculer les dimensions des micelles pour chacune de ces hypothèses, à partir de l'allure asymptotique des courbes expérimentales : (éq. 46).

- Si les micelles sont des sphères, de rayon total R_{pol}, et de rayon paraffinique R_{par} :

$$\left[\frac{S}{v}\right]_{par} = \frac{16\pi^2 \left[\lim_{s\to\infty} s^3 j_n(s)/c_e\right]}{\psi_{par}\alpha\left[(\rho_{pol}-\rho_{par})^2 + \left[1 + \frac{(1-\alpha)(1-\rho_o\psi_{pol})}{\alpha\psi_{par}(\rho_{pol}-\rho_o)}\right]^{2/3}(\rho_{pol}-\rho_o)^2\right]} \quad (47)$$

$$R_{par} = 3\left[\frac{S}{v}\right]_{par}^{-1} \qquad R_{pol} = R_{par}\left[1 + \frac{(1-\alpha)(1-\rho_o\psi_{pol})}{\alpha\psi_{par}(\rho_{pol}-\rho_o)}\right]^{1/3}$$

- Si les micelles sont des bâtonnets, dont la section droite, circulaire, a un rayon total R_{pol} et un rayon paraffinique R_{par} :

$$\left[\frac{S}{v}\right]_{par} = \frac{16\pi^2 \left[\lim_{s\to\infty} s^3 j_n(s)/c_e\right]}{\alpha \psi_{par}\left[(\rho_{pol}-\rho_{par})^2 + \left[1 + \frac{(1-\alpha)(1-\rho_o\psi_{pol})}{\alpha\psi_{par}(\rho_{pol}-\rho_o)}\right](\rho_{pol}-\rho_o)^2\right]^{1/2}}$$

(48)

$$R_{par} = 2\left[\frac{S}{v}\right]_{par}^{-1} \; ; \; R_{pol} = R_{par}\left[1 + \frac{(1-\alpha)(1-\rho_o\psi_{pol})}{\alpha\psi_{par}(\rho_{pol}-\rho_o)}\right]^{1/2}$$

- si les micelles sont des lamelles, d'épaisseur totale $2R_{pol}$ et d'épaisseur paraffinique $2R_{par}$:

$$\left[\frac{S}{v}\right]_{par} = \frac{16\pi^2 \left[\lim_{s\to\infty} s^3 j_n(s)/c_e\right]}{\alpha \psi_{par}\left[(\rho_{pol}-\rho_{par})^2 + (\rho_{pol}-\rho_o)^2\right]}$$

$$R_{par} = \left[\frac{S}{v}\right]_{par}^{-1} \qquad R_{pol} = R_{par}\left[1 + \frac{(1-\alpha)(1-\rho_o\psi_{pol})}{\alpha\psi_{par}(\rho_{pol}-\rho_o)}\right]$$

Nous verrons par la suite qu'en général la densité polaire est peu supérieure à celle de l'eau, d'où :

$$|\rho_{pol} - \rho_o| << |\rho_{par} - \rho_{pol}|$$

A cause de la forme mathématique des équations précédentes, il en résulte que la valeur de $(S/v)_{par}$ est peu sensible à la forme choisie : en première approximation, les rayons paraffiniques calculés respectivement pour des sphères, des bâtonnets et des lamelles varient dans les rapports :

1 ; 1 : 3/2 ; 1 : 1/3

Cette variation est importante : en général, une seule de ces trois valeurs est voisine de la longueur de la chaîne paraffinique, étirée, d'une molécule d'amphiphile. Or, le rayon paraffinique ne peut, ni excéder cette longueur, ce qui entraînerait la formation d'un vide au centre de la micelle, ni lui être par trop inférieur, ce qui correspondrait à une configuration recrocquevillée des chaînes ; (cf. discussion p. 10) : cette remarque permet en général d'écarter un ou même deux des trois modèles considérés.

c) Vérification du modèle

La vérification (et éventuellement le choix) du modèle s'effectue en calculant l'intensité $j_n(s)/c_e$ relative aux micelles-modèles, en l'absence de corrélations, (cf. appendices), et en la comparant aux courbes expérimentales $j_n(s)/c_e$.

On verra par la suite que dans certains cas, cette vérification est très sensible, et exige bien souvent qu'on retouche le modèle initial.

INTERPRETATION

I LAURYLSULFATE DE SODIUM (S.L.S.)

A) Etude des solutions micellaires du S.L.S., à 70°

A partir de la diffusion par les solutions du S.L.S. à 70°, nous avons déterminé les courbes $j_n(s)/c_e$ relatives à différentes concentrations (fig. 12), leurs intégrales totales et les limites constantes de $s^3\, j_n(s)/c_e$, pour $s \longrightarrow \infty$ (tableau 5). Grâce à ces données, nous avons calculé la fonction $C(\rho_{pol})$ (cf. éq. (45) ci-dessus), qui est portée en fonction de la concentration dans la fig. (14). En s'y reportant, on constate que :

- lorsque la concentration est inférieure ou égale à $c_e = 0,15$, la valeur de $C(\rho_{pol})$ est indépendante de la concentration. Par conséquent, nous supposons que les micelles sont identiques, et que leur forme est indépendante de la concentration. La densité polaire, constante, est alors égale à $C(\rho_{pol})$, d'où :

$$\rho_{pol} = 0,390\ e^-/\mathring{A}^3$$

Cette valeur est supérieure à celle de l'eau ($\rho_o = 0,327\ e^-/\mathring{A}^3$), ce qui est satisfaisant.

En utilisant cette valeur, ainsi que la limite constante de $s^3\ j_n(s)/c_e$ pour s suffisamment grand, nous déterminons les rayons paraffinique et polaire des micelles, pour trois formes hypothétiques, grâce aux équations (47 à 49). Les valeurs obtenues sont groupées dans le tableau (6) : comme la longueur de la chaîne hydrocarbonée du S.L.S est environ 15 $\mathring{A}$, c'est la forme sphérique qui est la plus probable -(voir discussion ci-dessous).

- lorsque la concentration est supérieure à $c_e = 0,15$, la valeur de $C(\rho_{pol})$ dépend de c_e (fig. 14). Ceci indique que la forme des micelles n'est plus invariable : on peut supposer soit une transition dans laquelle les micelles resteraient identiques à chaque concentration, soit une transition due à un mélange de micelles de différentes formes, à chaque concentration.

En admettant qu'aux concentrations les plus élevées, voisines de la région de démixtion entre la solution micellaire et la phase mésomorphe, les micelles aient toutes la même forme, on peut estimer leurs dimensions pour trois formes hypothétiques, comme précédemment. En adoptant pour la densité polaire la valeur de $0,412\ e^-/\mathring{A}^3$ (cf. fig. 14), on trouve les valeurs portées dans le tableau (6). La forme de bâtonnet semble être ici

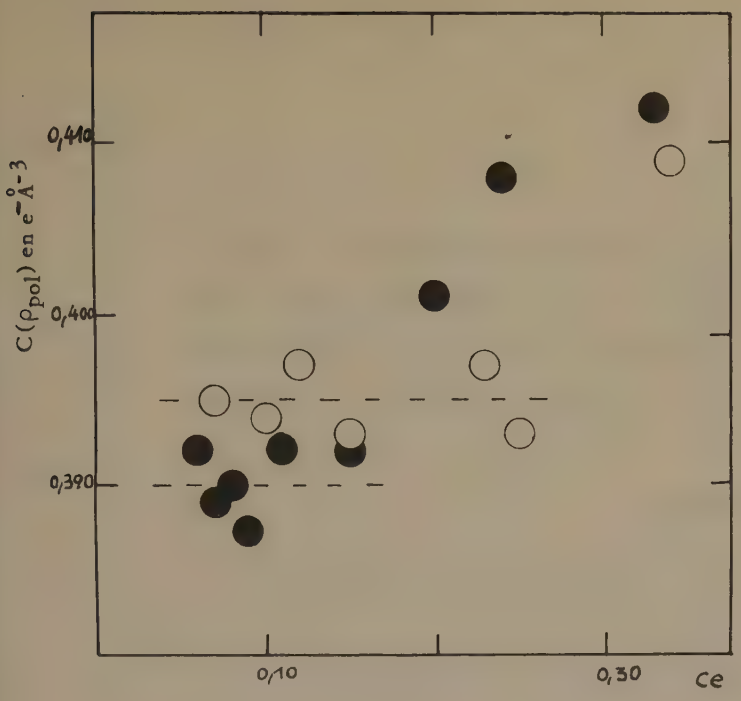


Figure 14. : S.L.S. : $C(\rho_{pol})$ pour différentes concentrations, à deux températures : 70° (cercles pleins) et 27° (cercles vides).

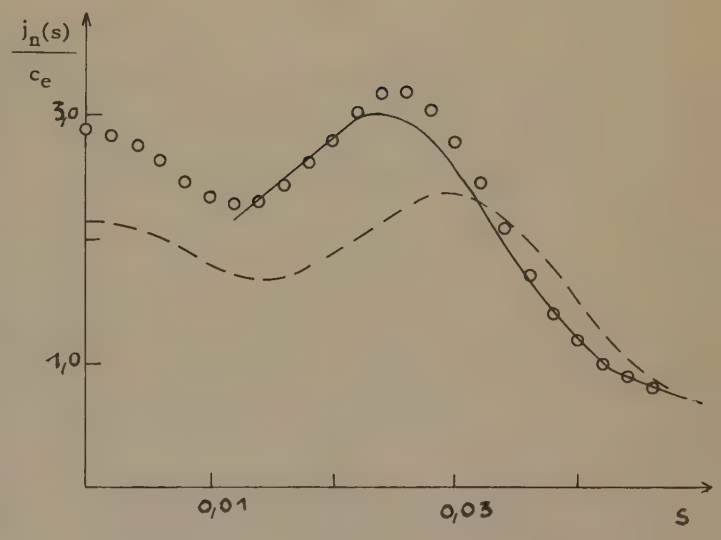


Figure 15 : Vérification du modèle sphérique, pour le S.L.S. à 70° et aux faibles concentrations : courbes $j_n(s)/c_e$ I) expérimentale, pour c_e = 0,11 (traits continus) ; 2) relative au modèle R_{par} = 14,7 Å, R_{pol} = 20,0 Å (pointillés) ; 3) relative au modèle R_{par} = 17,0 Å, R_{pol} = 23,2 Å (cercles).

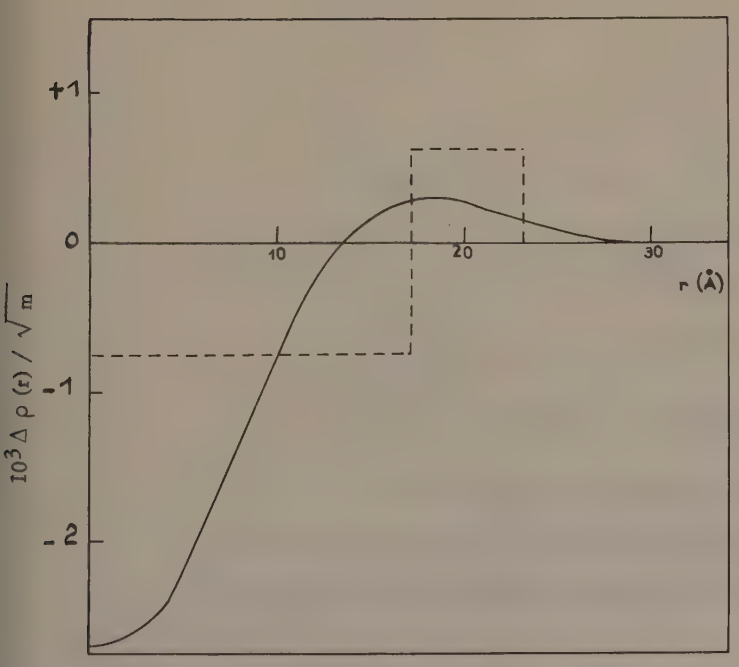


Figure 16 : S.L.S. 70°, faibles concentrations : distribution de densité électronique de micelles sphériques (trait continu) (En pointillés : même fonction relative au modèle R_{par} = 17,0 Å, R_{pol} = 23,2 Å)

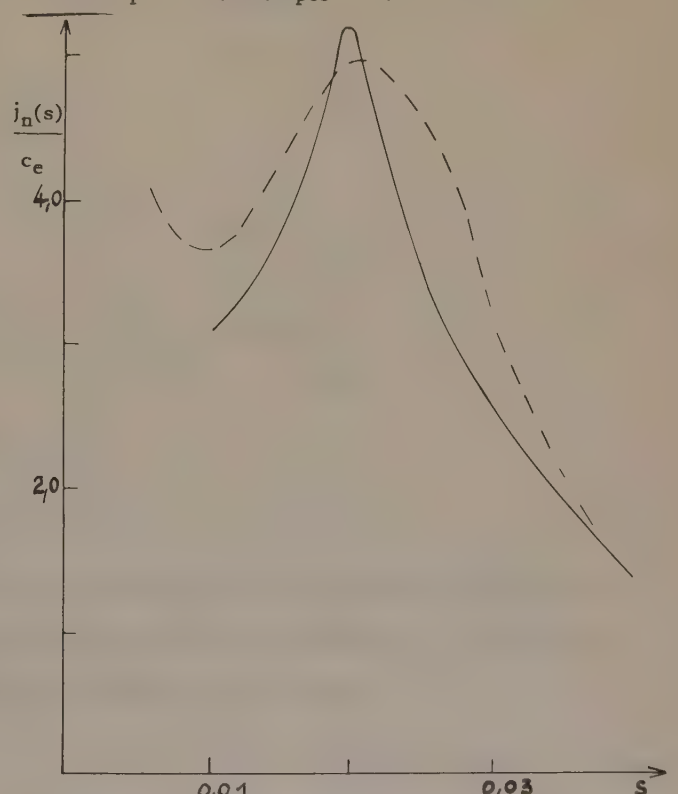


Figure 17 : S.L.S. 70° : courbes $j_n(s)/c_e$ a) expérimentale, pour c_e = 0,33 (traits continus) ; b) relative au modèle de bâtonnet R_{par} = 15,6 Å, R_{pol} = 22,3 Å (traits discontinus).

la plus satisfaisante, car le rayon paraffinique y est proche de la longueur de la chaîne paraffinique, ainsi que du rayon paraffinique des cylindres de S.L.S. dans la phase médiane, aux concentrations plus élevées (phase médiane : $c_e \geqslant 0{,}41$; (R_{par}) = 16 Å) ; [4]).

Tableau 6

S.L.S. 70°		
	$c_e \leqslant 0{,}15$	$c_e = 0{,}33$
ρ_{pol}	0,390 $e^-/Å^3$	0,412 $e^-/Å^3$
Sphère	R_{par} = 14,5 Å R_{pol} = 20,0 Å	R_{par} = 20,0 Å R_{pol} = 25,1 Å
Bâtonnet	R_{par} = 9,4 Å R_{pol} = 15,6 Å	R_{par} = 15,6 Å R_{pol} = 22,3 Å
Lamelle	R_{par} = 4,2 Å R_{pol} = 10,4 Å	R_{par} = 7,3 Å R_{pol} = 14,4 Å
Chaîne paraffinique étirée	$\sim$;16 Å	$\sim$ 16 Å

Nous venons de proposer une interprétation des courbes expérimentales, en termes de structure, aux deux extrémités du domaine de concentrations. Ceci se prête à une vérification directe des modèles.

*

* *

Vérification du modèle sphérique (faibles concentrations)

a) Comparaison des intensités théoriques et expérimentales

De $c_e = 0,05$ à $c_e = 0,10$, les courbes $j_n(s)/c_e$ ne varient pas avec la concentration, dans la limite de la précision expérimentale (fig. 12). On peut donc supposer que les corrélations intermicellaires n'influent pas sur les courbes de diffusion, et que la forme de celles-ci est déterminée uniquement par la structure interne des micelles.

Nous avons calculé l'intensité $j_n(s)/c_e$ relative à un ensemble de micelles sphériques sans corrélations (cf. Appendice 1).

Nous avons tout d'abord utilisé le modèle calculé précédemment (cf. tableau 6) ; le résultat est porté dans la figure (15) : on constate que l'accord avec les courbes expérimentales est médiocre. Nous l'avons amélioré, en modifiant par homothétie les rayons paraffinique et polaire de la micelle, tout en gardant mêmes densités ; nous verrons plus loin que cette correction s'explique aisément (cf. page 83). Après quelques essais, les dimensions les plus satisfaisantes se sont avérées être les suivantes :

$$R_{par} = 17,0 \text{ Å} \qquad R_{pol} = 23,0 \text{ Å}$$

$$\rho_{par} = 0,265 \ e^-/\text{Å}^3 \qquad \rho_{pol} = 0,390 \ e^-/\text{Å}^3$$

Ceci correspond à m électrons de S.L.S. par micelle :

$$m = \frac{4\pi}{3} (R_{par})^3 \ \rho_{par}/\alpha = 8780 \ e^-$$

soit 57 molécules de S.L.S. par micelle, et une masse moléculaire M = 16.500 ; la surface disponible par groupe polaire à l'interface amphiphile - eau est 68 Å^2.

Avec ce modèle, l'accord entre courbes expérimentale et théorique est excellent (figure 15). Nous comparerons plus loin ce modèle à celui

que nous proposons, pour la température de 27°.

b) Calcul de la distribution de la densité électronique d'une micelle

En principe, dans le cas où les micelles sont identiques, douées d'une symétrie sphérique, et sans corrélations, on peut déterminer directement la distribution de leur densité électronique, à partir des courbes expérimentales. Si m est le nombre d'électrons de S.L.S. par micelle, on a en effet (cf. éq. 28) :

$$\frac{i_n(s)}{c_e} = \frac{i(s)}{c_e \sqrt{\rho}} = \frac{N f^2(s)}{c_e \sqrt{\rho}} = \frac{f^2(s)}{m}$$

f(s), facteur de structure de la micelle, est relié à la distribution de densité électronique par : (cf. éq. 8) :

$$r\left[\rho(r) - \rho_o\right] = 2 \int_o^\infty s\, f(s) \sin 2\pi rs\, ds$$

d'où :

$$\frac{\rho(r) - \rho_o}{\sqrt{m}} = \frac{2}{r} \int_o^\infty s \sqrt{\frac{i_n(s)}{c_e}} \sin 2\pi rs\, ds \qquad (50)$$

Ayant déterminé $\left[\rho(r) - \rho_o\right] / \sqrt{m}$ grâce à l'équation précédente, on pourrait en principe calculer m, et, en éliminant ce paramètre, obtenir $\rho(r)$ en valeur absolue ; en effet :

$$4\pi \int_o^\infty r^2 \frac{(\rho(r) - \rho_o)dr}{\sqrt{m}} = \frac{f(o)}{\sqrt{m}} = \sqrt{m}\,(1 - \rho_o \psi)$$

d'où :

$$\sqrt{m} = \frac{4\pi \int r^2 (\rho(r) - \rho_o)\, dr / \sqrt{m}}{1 - \rho_o \psi}$$

En fait, comme nous allons le voir, la détermination de m est impossible. Pour utiliser l'équation (50), nous avons tout d'abord transformé les courbes expérimentales $j_n(s)/c_e$ pour $c_e \leqslant 0{,}10$, relatives à la collimation linéaire, en une courbe $i_n(s)/c_e$ relative à la collimation ponctuelle (Appendice 3) ; de plus, nous avons dû faire deux hypothèses ;

- nous avons supposé le signe de $\sqrt{i_n(s)/c_e}$ constant dans l'intervalle expérimental $0{,}01 \leqslant s \leqslant 0{,}05$ $\mathring{A}^{-1}$ (car $i_n(s)/c_e$ ne s'y annule pas), et tel que la densité au centre de la micelle soit inférieure à la densité de l'eau.

- comme $j_n(s)/c_e$ et $i_n(s)/c_e$ ne sont pas connues pour $s \leqslant 0{,}01$, nous avons supposé $i_n(s)/c_e$ nul pour $s \leqslant 0{,}01$; de même pour $s > 0{,}05$, afin de borner l'intervalle d'intégration.

La fonction $(\rho(r) - \rho_o) / \sqrt{m}$ calculée avec ces hypothèses est représentée fig. (16). On constate que, qualitativement, elle est en accord avec le modèle de micelle sphérique à deux niveaux de densité électronique; proposé ci-dessus. Cependant, la valeur absolue de $(\rho(r) - \rho_o) / \sqrt{m}$ n'est pas significative : la coupure arbitraire faite dans $i_n(s)/c_e$ à l'origine entraîne une déformation de toute la fonction ainsi calculée. En particulier on ne peut pas déterminer le nombre d'électrons m de la micelle ; comme $i_n(o)$ a été supposé nul, on a :

$$4\pi \int r^2 \frac{(\rho(r) - \rho_o)dr}{\sqrt{m}} = \frac{f(o)}{\sqrt{m}} = o$$

*

* *

Vérification du modèle de bâtonnet (concentrations élevées)

a) Comparaison entre les diagrammes de diffraction de la phase médiane et de la solution micellaire, dans la zone de démixtion.

Lorsque la concentration est comprise entre c_e = 0,36 et c_e = 0,41 environ, on observe au sein de l'échantillon une démixtion macroscopique entre la solution et une phase très visqueuse, biréfringente et plus dense : la phase mésomorphe médiane.

Le cliché de diffraction relatif à un échantillon de concentration c_e = 0,40 est reproduit fig. (18). Il contient, aux petits angles, la bande floue due à la solution micellaire, et les raies caractéristiques de la phase médiane. La première de ces raies coïncide en position avec le maximum de la bande floue ; or, cette raie correspond à l'espacement de Bragg entre les plans réticulaires $(10\bar{1}0)$ du réseau hexagonal bidimensionnel de la phase médiane, c'est-à-dire à une équidistance de 54 Å entre cylindres assemblés suivant ce réseau.

La coïncidence de la bande et de la raie n'est pas fortuite : comme nous le verrons par la suite, nous l'avons observée dans la majeure partie des amphiphiles que nous avons étudiés. Ce comportement général incite à supposer que les structures des deux phases présentent des analogies : de façon plus précise, elles seraient constituées par des bâtonnets identiques, qui s'ordonneraient dans la phase médiane suivant le réseau hexagonal bidimensionnel, et présenteraient, dans la solution isotrope, des corrélations plus lâches autour de la même équidistance.

b) Calcul de l'intensité diffusée par des micelles en bâtonnets

Bien que la comparaison précédente entre solution micellaire et phase médiane montre que les corrélations intermicellaires sont un des facteurs qui déterminent la forme des courbes de diffusion, pour les solu-

tions concentrées, nous avons calculé l'intensité théorique $j_n(s)/c_e$ relative à un ensemble de bâtonnets sans corrélations (cf. Appendice 2), en adoptant le modèle calculé ci-dessus (cf. tableau 6). On constate que la courbe théorique possède un maximum comparable, en position comme en valeur absolue, à celui des courbes expérimentales relatives aux concentrations les plus élevées (figure 17) : ceci confirme l'existence de bâtonnets dans ces solutions.

B) Etude des solutions micellaires du S.L.S., à 27°

En interprétant les données expérimentales relatives aux solutions du S.L.S. à 27°, (fig. 19 et tableau 5) comme ci-dessus, nous avons trouvé des résultats tout-à-fait analogues à ceux que nous venons d'exposer.

En analysant la variation de $C(\rho_{pol})$ avec c_e, (fig. 14), on constate que :

- lorsque la concentration est inférieure à $c_e = 0{,}25$ environ, $C(\rho_{pol})$ reste constante. En supposant les micelles monodisperses, on en déduit que leur forme ne change pas, et que la valeur de la densité polaire est $0{,}395\ e^-/\mathring{A}^3$. Comme à 70°, on peut calculer les dimensions des micelles pour trois formes hypothétiques, (éq. 47 à 49) ; les valeurs obtenues sont portées dans le tableau 7. Compte tenu de la longueur de la chaîne paraffinique du S.L.S. (16 $\mathring{A}$ environ), la forme la plus probable est la forme sphérique.

- lorsque la concentration dépasse $c_e = 0{,}25$, $C(\rho_{pol})$ n'est plus constant, ce qui indique que la forme des micelles se modifie. Cependant, cette variation est moins nette qu'à 70°.

Figure 18 : Cliché de diffraction d'un échantillon de S.L.S. (70°), c_e = 0,40, contenant la phase médiane en démixtion avec la solution micellaire.

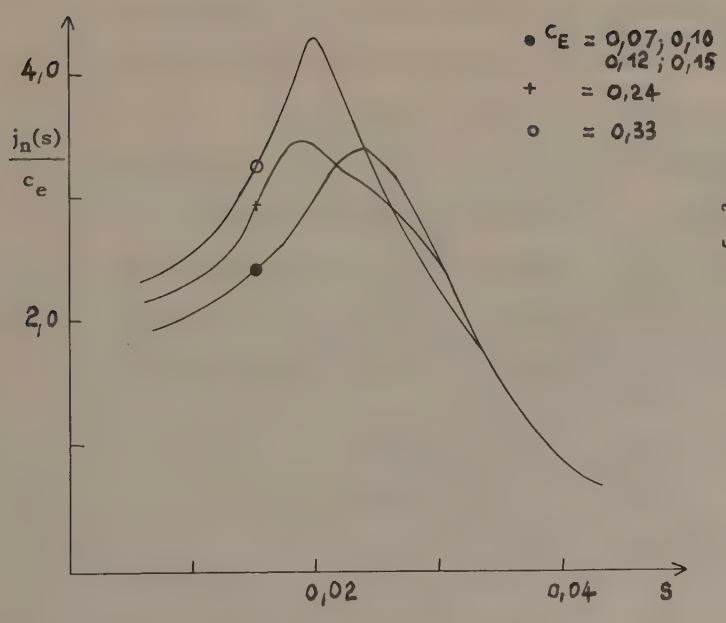


Figure 19 : S.L.S. 27° : courbes expérimentales $j_n(s)/c_e$ pour quelques concentrations.

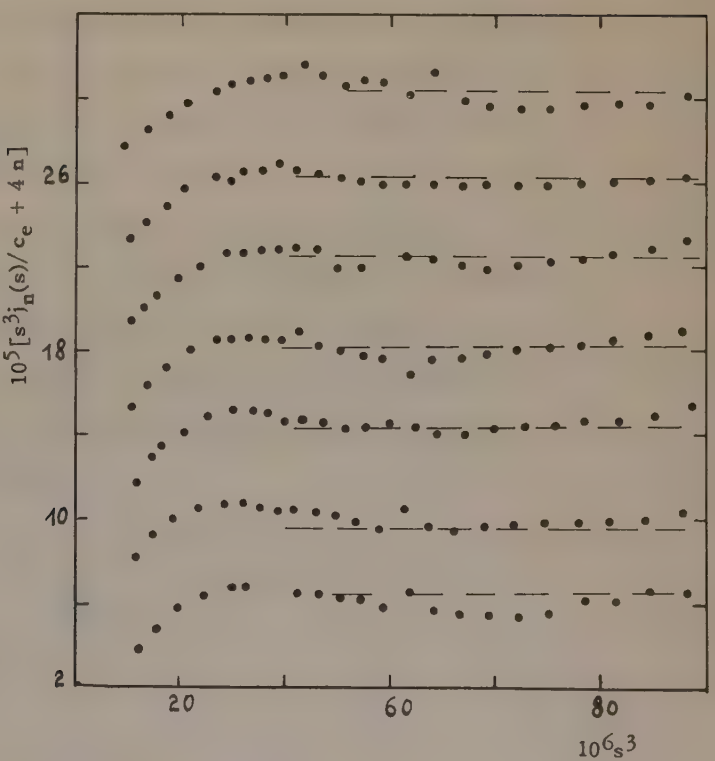


Figure 20 : S.L.S. 27° : courbes expérimentales $s^3 j_n(s)/c_e$ pour différentes concentrations : c_e = 0,07 (n=0) ; 0,10 (n=1) ; 0,12 (n = 2) ; 0,15 (n = 3) ; 0,23 (n = 4) ; 0,25 (n = 5) ; 0,34 (n = 6).

Tableau 7

S.L.S. 27° $c_e < 0,25$		
Sphère : $R_{par} = 14,4$ Å $R_{pol} = 19,8$ Å	Bâtonnet : $R_{par} = 9,1$ Å $R_{pol} = 14,7$ Å	Lamelle : $R_{par} = 4,0$ Å $R_{pol} = 10,4$ Å

Comme à 70°, nous avons procédé à diverses vérifications de l'interprétation précédente.

*

* *

Vérification du modèle sphérique (concentrations faibles)

Les courbes $j_n(s)/c_e$ sont indépendantes de la concentration lorsque celle-ci est inférieure à $c_e = 0,15$: dans ce domaine, on peut supposer les corrélations intermicellaires négligeables, et comparer aux courbes expérimentales les courbes calculées pour différents modèles.

Nous avons tout d'abord adopté le modèle calculé ci-dessus (tableau 7). L'intensité $j_n(s)/c_e$ relative à de telles micelles sphériques, en l'absence de corrélations, est en piètre accord avec les courbes expérimentales (fig. 21). Comme à 70°, nous avons retouché par homothétie les valeurs de R_{par} et R_{pol}, jusqu'à obtenir la courbe représentée fig. (21). Celle-ci correspond aux paramètres suivants :

$R_{par} = 17,8$ Å $\qquad R_{pol} = 24,0$ Å

$\rho_{par} = 0,275\ e^-/Å^3 \qquad \rho_{pol} = 0,395\ e^-/Å^3$

d'où 10.450 électrons de S.L.S. par micelle, soit 67 monomères, et une masse moléculaire M = 19.300 ; la surface disponible par groupe polaire à l'interface amphiphile-eau est 65 $\mathring{A}^2$.

Ce modèle est en excellent accord avec les courbes de diffusion expérimentales (fig. 21) ; les dimensions d'une telle micelle concordent parfaitement avec celles qui ont été déterminées dans les solutions très diluées, par différentes techniques (cf. Historique, tableau 2) ; elles sont légèrement supérieures à celles que nous avons proposées pour la micelle sphérique à 70°.

A partir des courbes expérimentales relatives aux concentrations inférieures à 0,15, nous avons également calculé la fonction $(\rho(r) - \rho)/\sqrt{m}$, relative à la distribution de densité électronique des micelles sphériques ; nous avons utilisé la même méthode et les mêmes approximations qu'à 70° (cf. page 77). Cette fonction, représentée fig. (22), est en bon accord qualitatif avec le modèle précédent de micelle sphérique à deux niveaux de densité électronique.

*

* *

Vérification du changement de forme pour $c_e > 0,25$

Dans ce domaine de concentration, la transition sphère ⟶ bâtonnets est indiquée par deux faits :

a) nous avons fait la même observation qu'à 70° en ce qui concerne la démixtion entre solution micellaire et phase médiane ; cette démixtion a lieu lorsque la concentration est comprise entre $c_e = 0,37$ et $c_e = 0,39$ environ, à 22°. Le microphotométrage d'un cliché de diffraction, représenté fig. (23), est relatif à un échantillon de concentration $c_e = 0,38$; on constate que, comme à 70°, la position de la bande diffusée par la solution

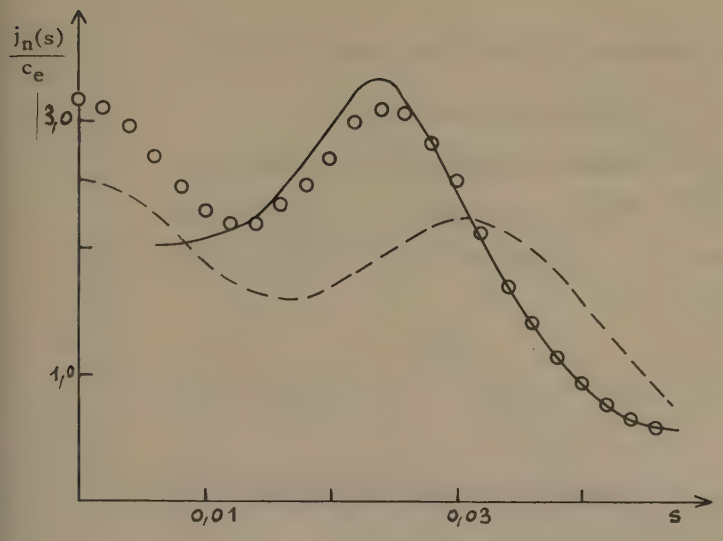


Figure 21 : S.L.S. à 27°, et à concentrations faibles : vérification du modèle sphérique. Courbes $j_n(s)/c_e$ a) expérimentale : c_e = 0,10 (trait continu) b)relative au modèle R_{par} = 14,4 Å, R_{pol} = 20,0 Å (pointillés) c) relative au modèle R_{par} = 17,8 Å, R_{pol} = 23,9 Å (cercles).

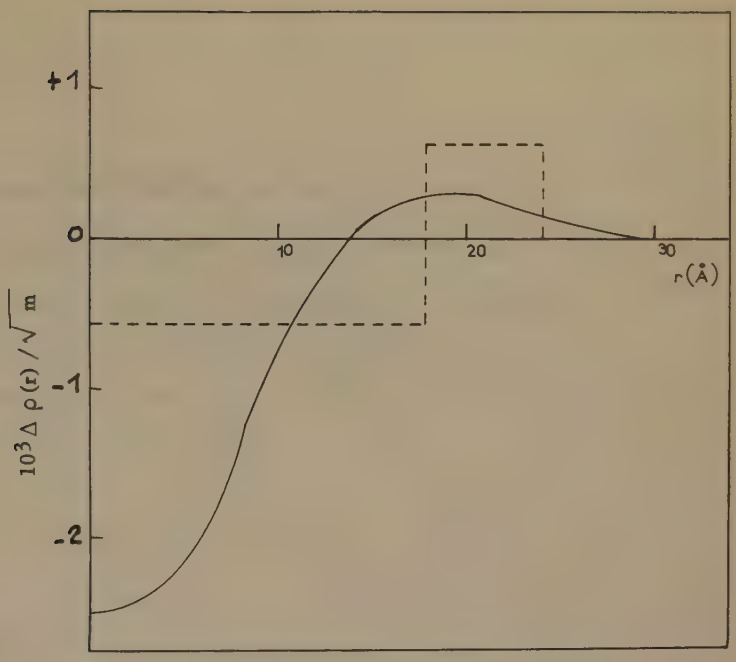


Figure 22 : S.L.S. 27°, concentrations faibles : distribution de la densité électronique de micelles sphériques (trait continu). En pointillé : même fonction relative au modèle R_{par} = 17,8 Å, R_{pol} = 23,9 Å.

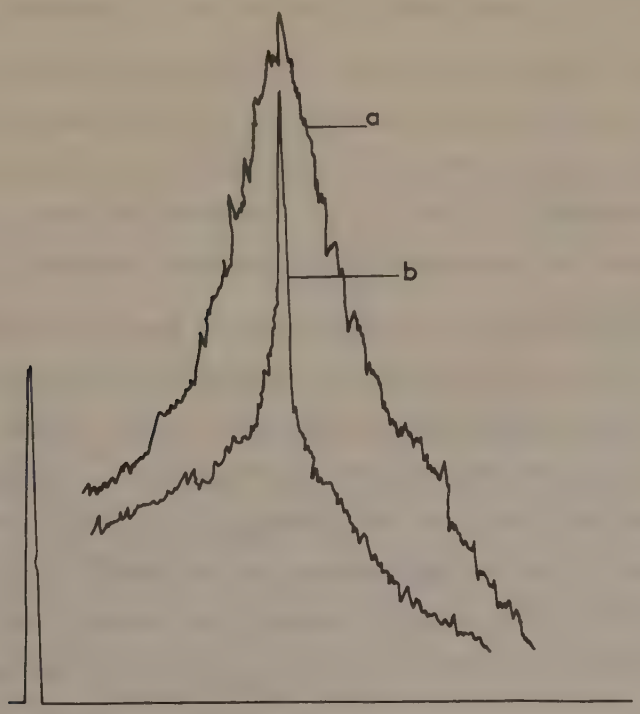


Figure 23 : Microphotomètrage d'un cliché de diffraction d'un échantillon de S.L.S. à 27°, et à c_e = 0,3, contenant la solution en démixtion d'avec la phase médiane. Enregistrement de la bande diffusée par la solution (a), et de la 1ère raie diffractée par la phase médiane, (b).

coïncide avec celle de la première raie diffractée par la phase médiane.

b) la valeur de $C(\rho_{pol})$ croît de 0,395 $e^-/\mathring{A}^3$ à 0,409 $e^-/\mathring{A}^3$ lorsque la concentration passe de 0,25 à 0,33. A 70°, nous avons constaté une variation analogue : 0,390 $e^-/\mathring{A}^3$ pour les micelles sphériques, 0,412 $e^-/\mathring{A}^3$ pour les micelles en bâtonnet, (pour $c_e = 0,33$).

*

* *

C) Remarques sur la précision

Nous venons de montrer qu'en adoptant certains des modèles calculés à partir de l'intégrale totale et du comportement asymptotique des courbes expérimentales, on ne peut pas retrouver ces courbes même pour s grand (cf. fig. 15 et 21). Ceci est en contradiction avec l'interprétation donnée en tête de ce chapitre : les courbes expérimentales et celles calculées pour les modèles devraient en effet avoir même comportement asymptotique.

Cette anomalie se répète dans le cas des autres amphiphiles : la limite constante des courbes $s^3 j_n(s)/c_e$ est systématiquement trop élevée, ce qui entraîne un rapport surface sur volume trop grand, d'où les dimensions trop faibles pour les modèles. De ce fait, la précision des mesures de $j_n(s)/c_e$ pour s grand ne peut pas être mise seule en cause.

Par contre, on peut invoquer plusieurs raisons théoriques. D'une part, nous avons négligé la diffusion due aux corrélations à courte échelle, qui se manifeste pour s grand ; cet effet a été discuté dans le cas de protéines en solution [77] et en tenir compte abaisserait la limite asymptotique. D'autre part, nous avons supposé que les micelles ont une forme régulière ; ceci peut n'être qu'une approximation. Si la surface de la micelle est ondulée, à cause des groupes polaires qui tendent à s'immerger dans l'eau, la surface réelle S_{par} est supérieure à la surface fictive que

nous supposons lisse : un effet semblable a été observé et discuté, à l'occasion de la détermination du rapport surface-sur-volume de protéines en solution [77].

II SAVONS DE SODIUM SATURES

Nous grouperons dans cet exposé les quatre savons de sodium saturés, à cause de la similitude entre les structures de leurs solutions micellaires :

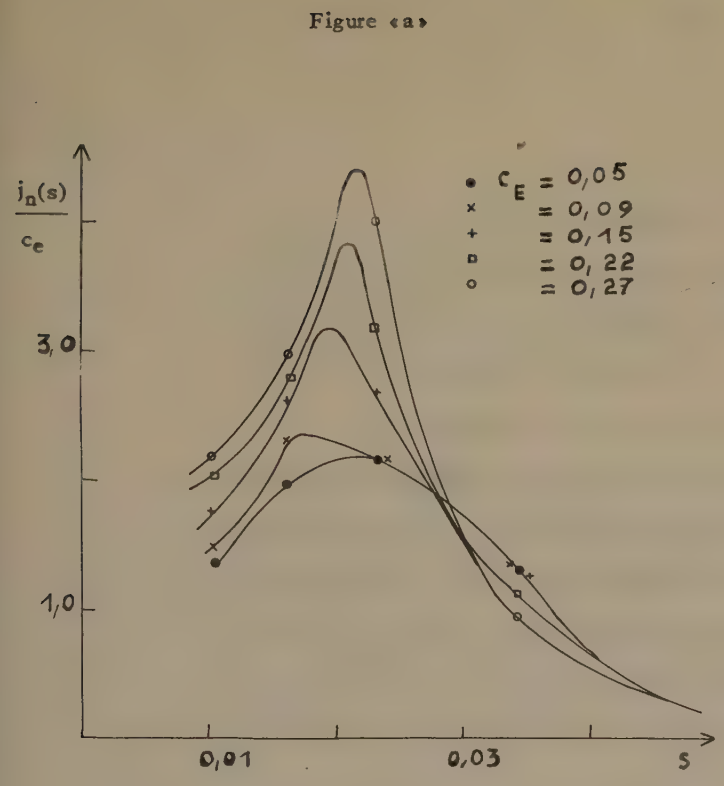
Laurate de sodium	($C_{12}Na$) à 70°
Myristate de sodium	($C_{14}Na$) à 70° - 80°
Palmitate de sodium	($C_{16}Na$) à 80°
Stéarate de sodium	($C_{18}Na$) à 90°

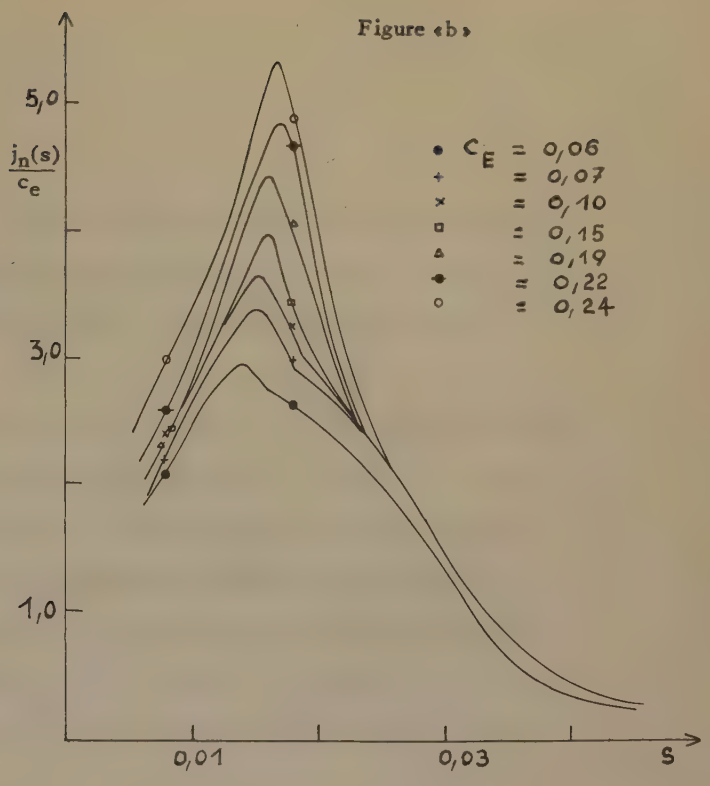
Interprétation de l'intégrale totale des intensités diffusées

Pour les quatre savons, les valeurs de $C(\rho_{pol})$ déterminées à partir des intégrales totales sont représentées en fonction de la concentration dans la figure (26). On constate que les points expérimentaux sont assez dispersés, et que leur variation avec la concentration est moins nette que dans le cas du S.L.S. Toutefois, en s'inspirant de l'interprétation faite à propos de ce dernier, on peut y distinguer grosso modo deux domaines de concentrations.

a) Faibles concentrations

La valeur de $C(\rho_{pol})$ est approximativement constante dans un domaine correspondant aux concentrations faibles : $c_e < 0,10$ environ pour $C_{12}Na$ et $C_{14}Na$, $c_e < 0,18$ pour $C_{16}Na$, $c_e < 0,16$ pour $C_{18}Na$.





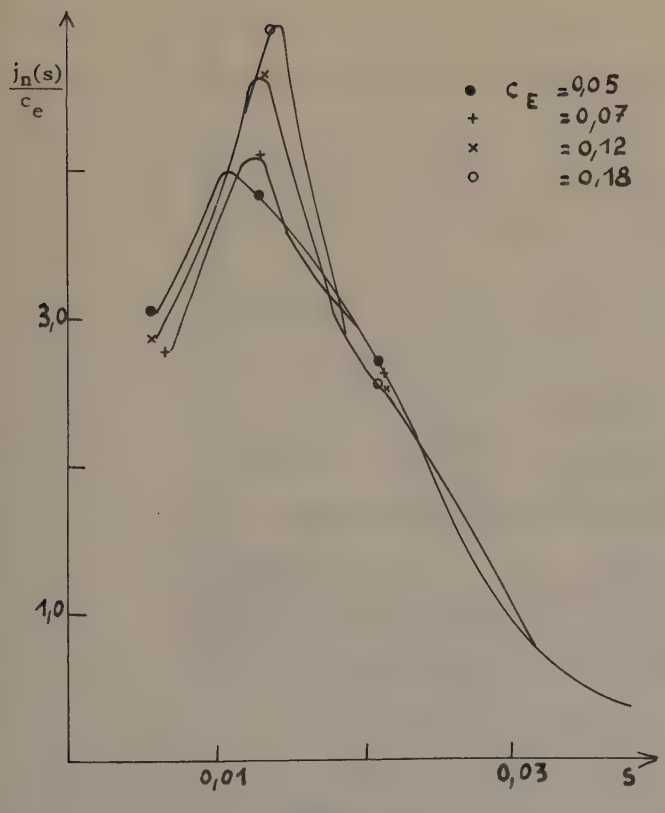


Figure «c»

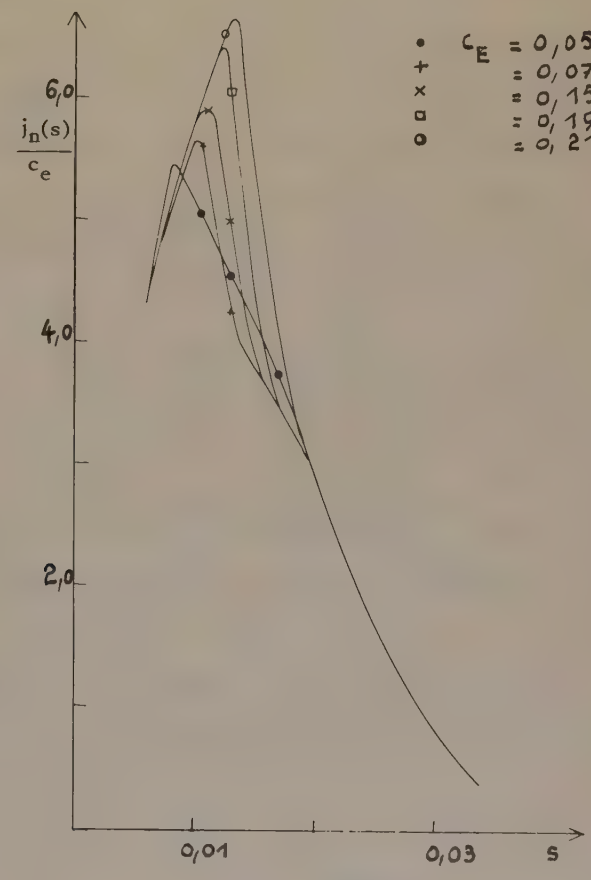


Figure «d»

Figure 24 : Courbes expérimentales $j_n(s)/c_e$ relatives aux savons de sodium saturés : a) $C_{12}Na$ b) $C_{14}Na$ c) $C_{16}Na$ d) $C_{18}Na$.

On peut donc supposer les micelles identiques dans ce premier domaine ; la densité polaire est alors uniformément égale à 0,340 $e^-/Å^3$ environ. Cette valeur commune indique que la forme des micelles est la même pour ces quatre savons.

En adoptant cette densité polaire, nous avons calculé les dimensions des micelles pour trois formes hypothétiques, à partir du comportement asymptotique des courbes expérimentales ; ces paramètres sont groupés dans le tableau (8). Seule, l'hypothèse de micelles sphériques conduit à un rayon paraffinique compatible avec la longueur de la chaîne hydrocarbonée des molécules : on peut donc adopter cette forme et rejeter celles de bâtonnets et lamelles, dans le domaine de concentrations considéré.

Tableau 8

	C_{12} Na	C_{14} Na	C_{16} Na	C_{18} Na
Sphère	R_{par} = 11,5 Å R_{pol} = 22,3 Å	R_{par} = 13,5 Å R_{pol} = 23,4 Å	R_{par} = 16,8 Å R_{pol} = 27,7 Å	R_{par} = 20,7 Å R_{pol} = 31,0 Å
Bâtonnet	R_{par} = 7,5 Å R_{pol} = 18,6 Å	R_{par} = 8,7 Å R_{pol} = 19,8 Å	R_{par} = 10,9 Å R_{pol} = 22,9 Å	R_{par} = 13,5 Å R_{pol} = 20,0 Å
Lamelle	R_{par} = 3,6 Å R_{pol} = 22,1 Å	R_{par} = 4,2 Å R_{pol} = 21,5 Å	R_{par} = 5,2 Å R_{pol} = 22,9 Å	R_{par} = 6,4 Å R_{pol} = 21,8 Å
Chaîne paraffinique étirée	R_{par} = 14,0 Å	R_{par} = 16,5 Å	R_{par} = 19,0 Å	R_{par} = 21,5 Å

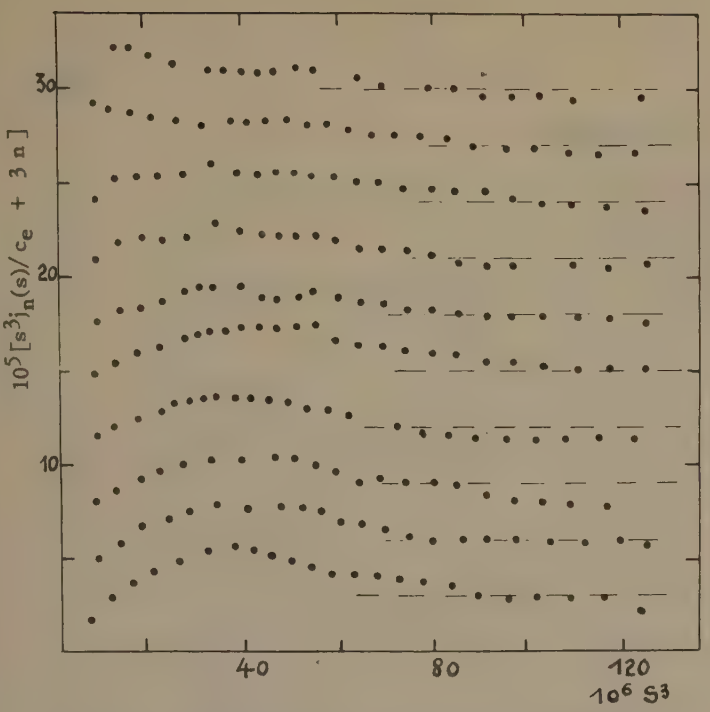
b) Concentrations élevées

En dehors du domaine précédent (voir ci-dessus), lorsque la concentration est assez élevée, $C(\rho_{pol})$ croît et atteint la valeur de 0,350 $e^-/\mathring{A}^3$ environ, dans les plus concentrées des solutions que nous avons étudiées.

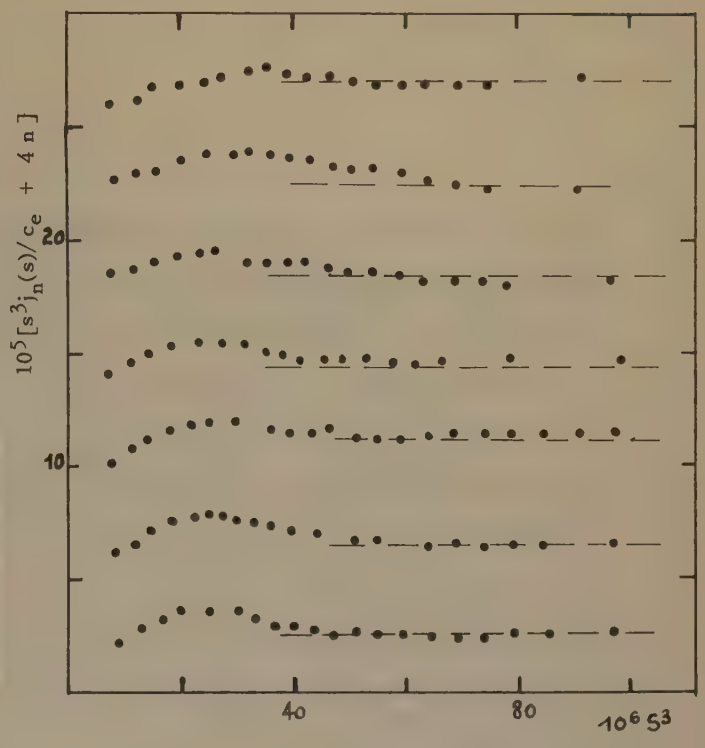
Cette variation est particulièrement nette pour $C_{12}Na$ et $C_{14}Na$. Pour $C_{16}Na$, nous ne l'avons pas constaté, du moins dans l'intervalle de concentrations étudiées ($c \leqslant 0,18$) ; mais il faut remarquer que la solution micellaire du $C_{16}Na$, à 80°, existe jusqu'à $c_e = 0,24$; la croissance de $C(\rho_{pol})$ peut nous avoir échappé de ce fait.

Lorsque $C(\rho_{pol})$ varie, on se trouve dans la situation ambiguë discutée ci-dessus (cf. p. 74) ; de même, en supposant qu'aux concentrations les plus élevées les micelles sont monodisperses, on peut estimer leurs dimensions pour trois formes hypothétiques, à partir de la limite asymptotique des courbes expérimentales (tableau 9). Il est clair que ce calcul permet d'écarter les formes sphérique et lamellaire, car le rayon paraffinique serait soit trop fort, soit trop faible ; comme dans le cas du S.L.S., les micelles deviennent des bâtonnets aux concentrations élevées.

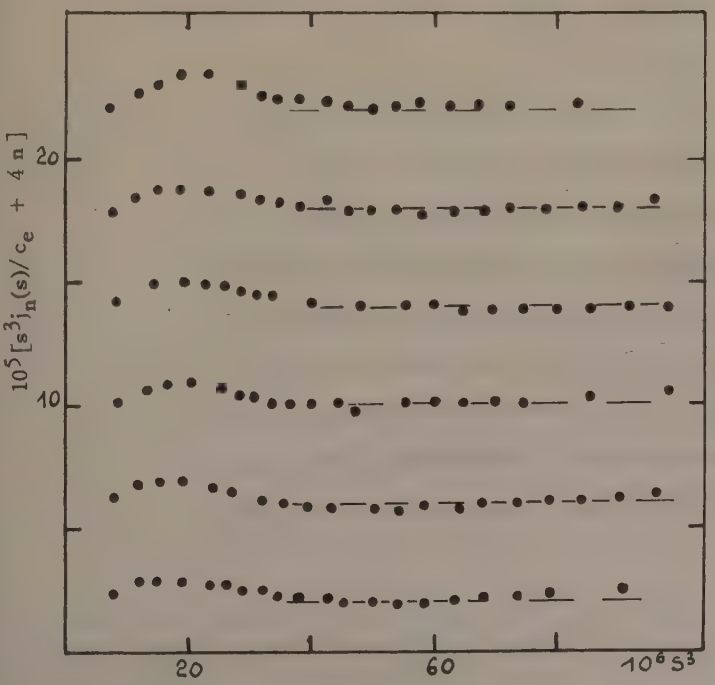
Figure 25 : Savons de sodium saturés : fonctions $s^3 j_n(s)/c_e$ pour différentes concentrations.



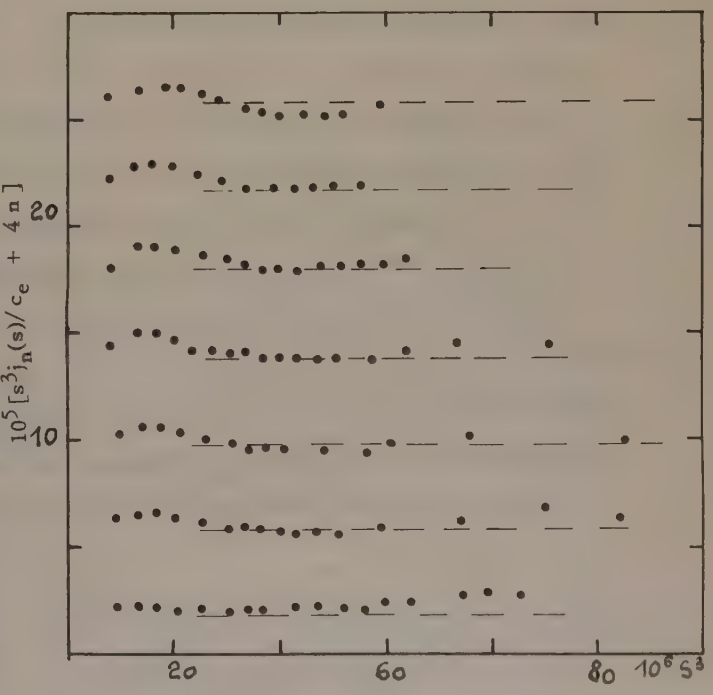
a) $C_{12}Na$: c_e = 0,05 (n=0) ; 0,07 (n=1) ; 0,09 (n=2) ; 0,12 (n=3) ; 0,15 (n=4) ; 0,16 (n=5) ; 0,19 (n=6) ; 0,22 (n=7) ; 0,25 (n=8) ; 0,27 (n=9).



b) $C_{14}Na$: c_e=0,06 (n=0) ; 0,07 (n=1) ; 0,10 (n=2) ; 0,12 (n=3) ; 0,16 (n=4) ; 0,18 (n=5).



c) $C_{16}Na$: c_e = 0,05 (n=0) ; 0,07 (n=1) ; 0,10 (n=2) ; 0,12 (n=3) ; 0,16 (n=4) ; 0,18 (n=5).



d) $C_{18}Na$; c_e = 0,05 et 0,07 (n=0) ; 0,10 (n=1) ; 0,11 (n=2) ; 0,14 (n=3) ; 0,16 (n=4) ; 0,19 (n=5) ; 0,21 (n=6).

Tableau 9

	$C_{12}Na$ (c_e = 0,27)	$C_{14}Na$ (c_e = 0,24)	$C_{18}Na$ (c_e = 0,21)
Sphère	R_{par} = 16,2 Å R_{pol} = 25,6 Å	R_{par} = 23,3 Å R_{pol} = 33,3 Å	R_{par} = 25,8 Å R_{pol} = 36,5 Å
Bâtonnet	R_{par} = 10,5 Å R_{pol} = 20,8 Å	R_{par} = 15,0 Å R_{pol} = 25,9 Å	R_{par} = 16,8 Å R_{pol} = 28,1 Å
Lamelle	R_{par} = 4,9 Å R_{pol} = 19,1 Å	R_{par} = 6,9 Å R_{pol} = 20,5 Å	R_{par} = 7,9 Å R_{pol} = 22,2 Å
Chaîne paraffinique étirée	R_{par} = 14,0 Å	R_{par} = 16,5 Å	R_{par} = 21,5 Å

Vérification du modèle sphérique (faibles concentrations)

Si on compare les courbes expérimentales relatives à ces quatre savons (fig. 24) à celles du S.L.S. (Figs. 12 - 19), on constate qu'au contraire du S.L.S., il n'existe pas de domaine de concentration où ces courbes seraient indépendantes de c_e ; les corrélations entre micelles ne peuvent donc pas être négligées. Cependant on peut nuancer cette remarque en s'appuyant sur l'analyse des courbes du S.L.S. (cf. ci-dessus). En effet, les familles des courbes $j_n(s)/c_e$ relatives au $C_{14}Na$, $C_{16}Na$ et $C_{18}Na$ diffèrent d'autant plus de celle des courbes du S.L.S. que la chaîne hydrocarbonée du savon est plus longue : dans ces trois cas, il est clair qu'il est impossible d'extrapoler ces courbes $j_n(s)/c_e$ à la concentration où les corrélations entre micelles sont négligeables. Par contre, la

famille de courbes du $C_{12}Na$ rappelle assez bien celle du S.L.S. dans son ensemble ; c'est pourquoi nous avons utilisé la courbe $j_n(s)/c_e$ correspondant à la solution la plus diluée, (c_e = 0,05) pour vérifier le modèle sphérique.

a) $\underline{C_{12}Na}$

Nous avons calculé l'intensité $j_n(s)/c_e$ relative à une micelle-modèle de forme sphérique, et de dimensions établies ci-dessus (tableau 8), et nous l'avons comparée à la courbe expérimentale $j_n(s)/c_e$ relative à la solution la plus diluée (fig. 27). Comme dans le cas du S.L.S., l'accord est assez médiocre; de même qu'alors, nous l'avons amélioré en retouchant la valeur des rayons paraffinique et polaire. Après divers essais, nous avons adopté les paramètres suivants, qui conduisent à un accord satisfaisant avec la courbe expérimentale (fig. 27) :

$$\rho_{par} = 0{,}265\ e^-/\mathring{A}^3 \qquad \rho_{pol} = 0{,}340\ e^-/\mathring{A}^3$$

$$R_{par} = 12{,}5\ \mathring{A} \qquad R_{pol} = 24{,}4\ \mathring{A}$$

Ce modèle correspond à 2980 électrons de $C_{12}Na$ par micelle, soit 25 monomères par micelle, et une masse moléculaire M = 5.600 ; la surface disponible à un groupe carboxylique à l'interface savon-eau est 76 $\mathring{A}^2$.

*

* *

D'autre part, en nous basant sur les calculs précédents, nous avons supposé que pour c_e = 0,05, les micelles sont identiques et douées de symétrie sphérique, et nous avons calculé à partir de la courbe expérimentale la fonction $(\rho(r) - \rho_o)/\sqrt{m}$ relative à la distribution de la densité électronique $\rho(r)$; nous avons utilisé la même méthode et les mêmes approximations que dans le cas du S.L.S. (cf.p. 77). On constate que cette

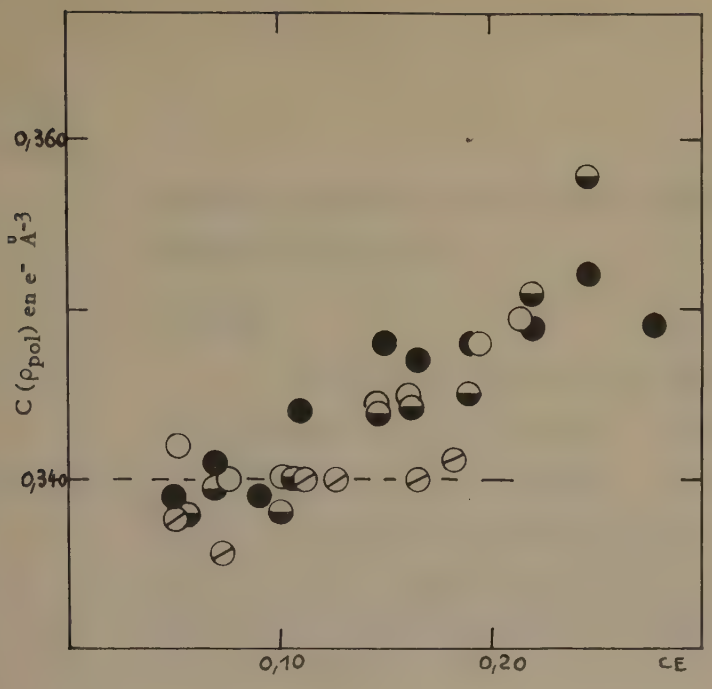


Figure 26 : C (ρ_{pol}) pour différentes concentrations de $C_{12}Na$ (cercles pleins) $C_{14}Na$ (cercles demi-pleins), $C_{16}Na$ (cercles barrés) et $C_{18}Na$ (cercles vides).

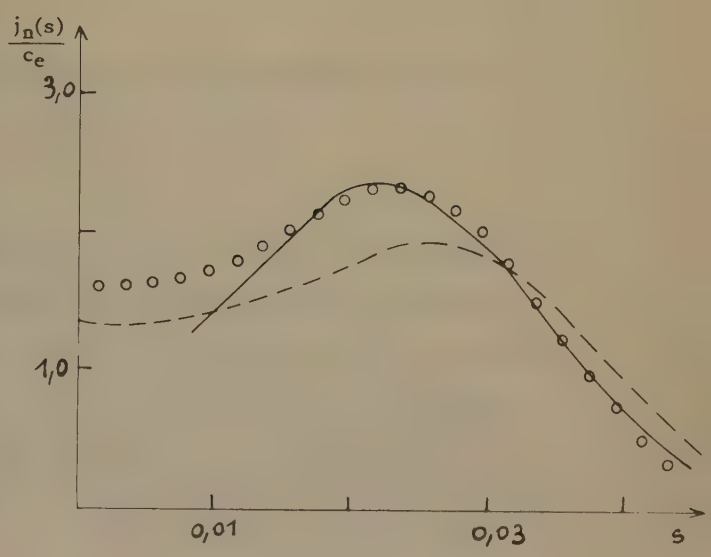


Figure 27 : $C_{12}Na$ 70° : vérification du modèle sphérique. Courbes $j_n(s)/c_e$ a) expérimentale : $c_{e_0} = 0{,}05$ (trait continu) b) relative au modèle $R_{par} = 11{,}3$ Å, $R_{pol} = 22{,}3$ Å (trait discontinu) c) relative au modèle $R_{par} = 12{,}5$ Å, $R_{pol} = 24{,}4$ Å (cercles).

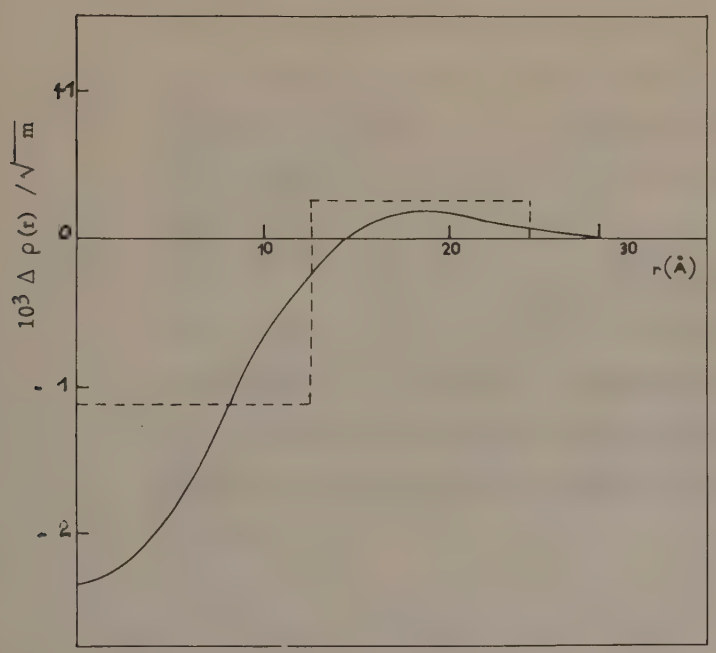


Figure 28 : $C_{12}Na$ $c_e = 0{,}05$: distribution de l'incrément de densité électronique de micelles sphériques (trait plein). En pointillé : même fonction relative au modèle $R_{par} = 12{,}5$ Å, $R_{pol} = 24{,}4$ Å.

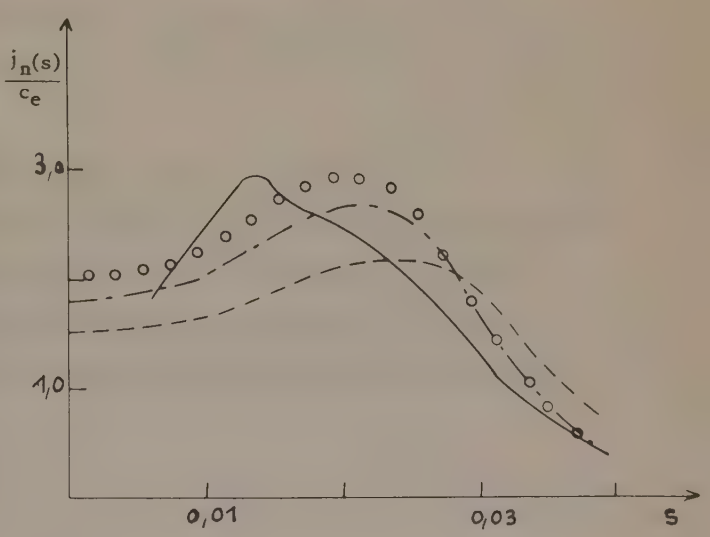


Figure 29 : $C_{14}Na$. Comparaison entre la courbe $j_n(s)/c_e$ expérimentale, pour $c_e = 0{,}06$ (trait continu) et les courbes relatives aux modèles sphériques suivants :
a) $R_{par} = 13{,}5$ Å, $R_{pol} = 23{,}4$ Å (traits discontinus égaux)
b) $R_{par} = 14{,}8$ Å, $R_{pol} = 25{,}7$ Å (traits discontinus inégaux)
c) $R_{par} = 15{,}5$ Å, $R_{pol} = 26{,}9$ Å (cercles).

fonction est en bon accord avec le modèle de micelle sphérique proposé ci-dessus (fig. 28).

b) $\underline{C_{14}Na}$

Nous avons effectué les mêmes calculs pour le $C_{14}Na$ que pour le savon précédent. La figure (29) reproduit les courbes $j_n(s)/c_e$ relatives à différents modèles sphériques : nous avons tout d'abord adopté le modèle proposé ci-dessus (cf. tableau 8), puis nous en avons retouché les paramètres R_{par} et R_{pol} par homothétie, afin d'améliorer l'accord avec les courbes expérimentales, tout au moins dans les queues des courbes ; d'où les deux modèles :

$$R_{par} = 14,8\ \text{Å} \qquad R_{pol} = 25,7\ \text{Å}$$

et

$$R_{par} = 15,5\ \text{Å} \qquad R_{pol} = 26,9\ \text{Å}$$

On constate qu'aucune de ces courbes ne correspond aux courbes expérimentales : bien que coïncidant avec elles pour s suffisamment grand, elles présentent par rapport à celles-ci un maximum nettement déplacé. Ceci n'a rien de surprenant, puisque les courbes expérimentales dépendent de la concentration ; on constate d'ailleurs que leur écart d'avec les courbes théoriques est du même type que celui qui existe, dans le S.L.S., entre courbes de solutions concentrées ($c > 0,15$) et solutions plus diluées ($c_e < 0,10$).

L'exemple du $C_{14}Na$ illustre les remarques faites en tête du paragraphe : l'existence de corrélations intermicellaires et l'impossibilité d'extrapoler les courbes expérimentales à la c.m.c. empêchant de choisir un des différents modèles de sphères. Nous avons donc renoncé à ce type de calcul pour $C_{16}Na$ et $C_{18}Na$, puisque leur cas est semblable à celui du $C_{14}Na$.

Vérification de la transition sphères-bâtonnets (concentrations élevées)

Comme pour le S.L.S., nous avons enregistré la diffraction par des échantillons des quatre savons, contenant la solution micellaire en démixtion avec la phase médiane ; les concentrations étaient $c_e = 0,36$ pour $C_{12}Na$, $c_e = 0,28$ pour $C_{14}Na$; $c_e = 0,23$ pour $C_{16}Na$; $c_e = 0,22$ pour $C_{18}Na$. Nous avons constaté que le maximum de la bande diffusée par la solution micellaire coïncide avec la première raie de diffraction de la phase médiane ; ceci vient à l'appui de l'existence de bâtonnets dans ces deux phases, bâtonnets ne différant que par leur arrangement suivant un ordre plus ou moins poussé.

*

* *

En résumé, il ressort de ces différents essais que l'ensemble des données expérimentales suggère l'existence de micelles sphériques aux faibles concentrations, et de micelles en bâtonnets aux concentrations élevées.

L' existence de micelles sphériques aux faibles concentrations repose aur la constance de la densité polaire ; l'analyse des courbes du $C_{12}Na$ nous a permis une vérification satisfaisante du modèle. Pour les quatre savons, la densité polaire est la même, ainsi que la surface disponible par groupe carboxylique, qui est égale à 80 $\mathring{A}^2$ environ : cette constance a déjà été discutée dans le cas des phases mésomorphes [4]. On remarque que la surface spécifique du carboxyle est supérieure à celle du groupe $-OSO_3Na$ du S.L.S. ; il en résulte que le nombre de monomères par micelle sphérique de laurate est nettement plus faible que dans le cas du S.L.S.

Aux fortes concentrations, l'existence de bâtonnets est indiquée par la variation de $C(\rho_{pol})$, nette dans trois cas sur quatre, et par l'analogie de la diffraction par la solution micellaire et la phase médiane.

III BROMURE DE CETYLTRIMETHYLAMMONIUM (C.T.A.B.)

A) Structure des solutions micellaires du C.T.A.B. à 50° et 70°

En première approximation, la structure des solutions micellaires du C.T.A.B. est identique à ces deux températures. En effet, reportons-nous à la fig. (30), en y exceptant les courbes relatives à la température de 50° et aux concentrations supérieures à $c_e = 0,22$. A concentration constante, on constate que l'élévation de la température ne se traduit que par un léger déplacement du maximum de $j_n(s)/c_e$ vers les grandes valeurs de s.

A 70°, la valeur de $C(\rho_{pol})$ est constante ; il en est de même à 50°, du moins si $c_e < 0,17$, (fig. 32). Ceci se prête à l'interprétation suivante :

a) A 70°, dans tout le domaine de concentration, et à 50°, pour $c_e < 0,17$, nous supposons les micelles monodisperses. La densité polaire, constante, est alors égale à $0,340\ e^-/\mathring{A}^3$ à 70°, et à $0,343\ e^-/\mathring{A}^3$ à 50° ; par conséquent, la forme des micelles est identique à ces deux températures. En adoptant ces valeurs de la densité polaire, on déduit du comportement asymptotique des courbes expérimentales les dimensions des micelles, pour trois formes hypothétiques, (éq. 47 à 49). Les résultats sont portés dans le tableau (10) ; de leur comparaison avec la longueur de la chaîne paraffinique étirée, il ressort que la forme sphérique est la seule possible : les valeurs du rayon paraffinique pour des bâtonnets ou des lamelles seraient trop faibles.

Tableau 10

	C.T.A.B. 70° $c_e \leqslant 0,25$	C.T.A.B. 50° $c_e \leqslant 0,17$
Sphère	$R_{par} = 16,3$ Å $R_{pol} = 27,1$ Å	$R_{par} = 19,3$ Å $R_{pol} = 32,1$ Å
Bâtonnet	$R_{par} = 10,7$ Å $R_{pol} = 22,8$ Å	$R_{par} = 12,6$ Å $R_{pol} = 27,1$ Å
Lamelle	$R_{par} = 5,1$ Å $R_{pol} = 22,5$ Å	$R_{par} = 16,1$ Å $R_{pol} = 27,7$ Å
Chaîne paraffinique étirée	$R_{par} \sim 20$ Å	$R_{par} \sim 20$ Å

b) A 50°, dans les solutions les plus concentrées ($c > 0,17$), la valeur de $C(\rho_{pol})$ croît jusqu'à 0,357 $e^-/Å^3$; nous verrons qu'à ceci s'ajoute un autre fait (cf. ci-dessous) qui permet également de supposer que la transition sphère-bâtonnet débute à ces concentrations.

*

* *

Essai de vérification du modèle sphérique

En considérant les courbes expérimentales $j_n(s)/c_e$ reproduites dans la figure (30), on constate qu'on retrouve ici les mêmes difficultés que lors de l'étude des savons de sodium saturés (cf. p. 87). Les courbes

Figure «a»

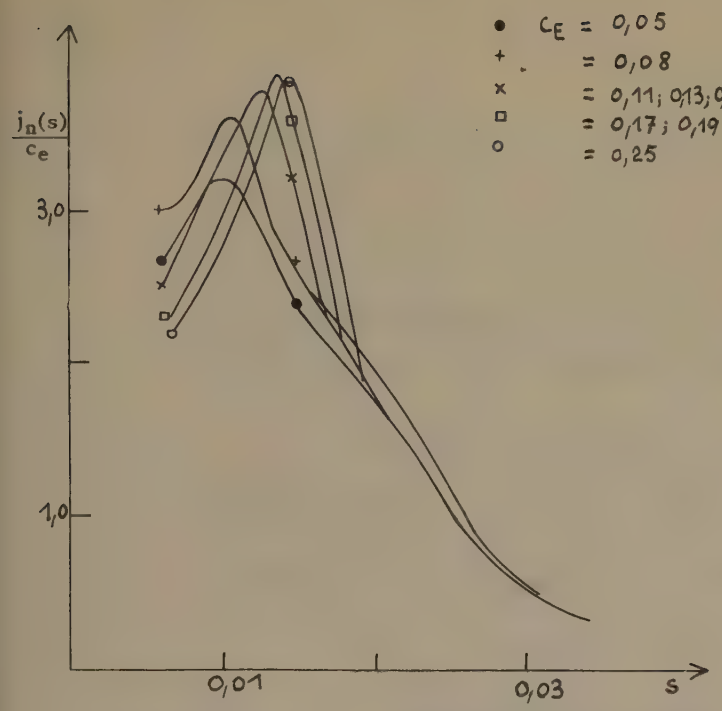


Figure «b»

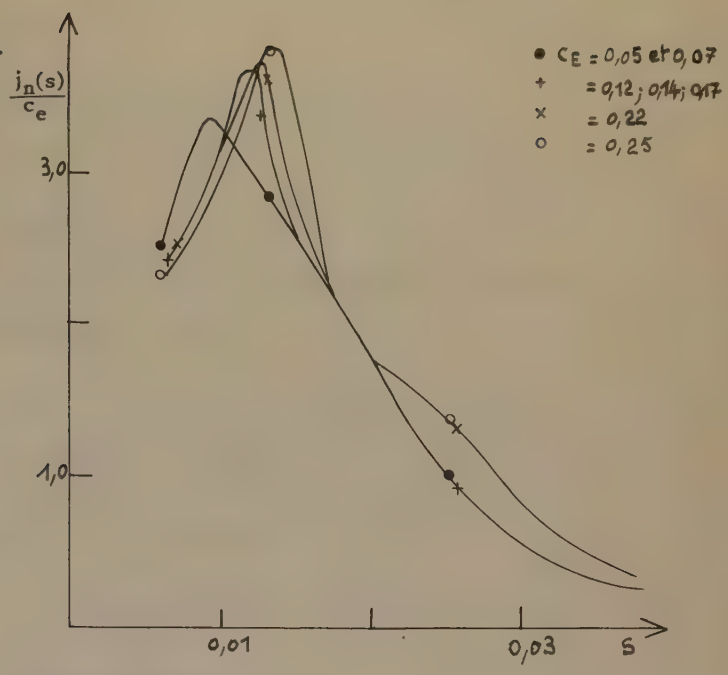
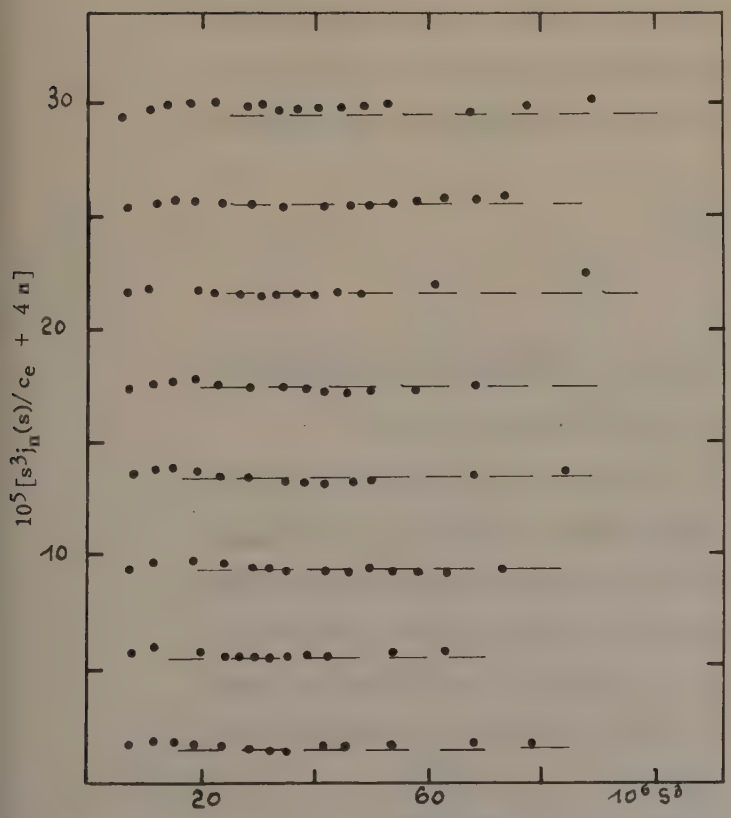


Figure 30 : C.T.A.B. : courbes expérimentales $j_n(s)/c_e$ pour quelques concentrations et à deux températures : a) 70° b) 50°.



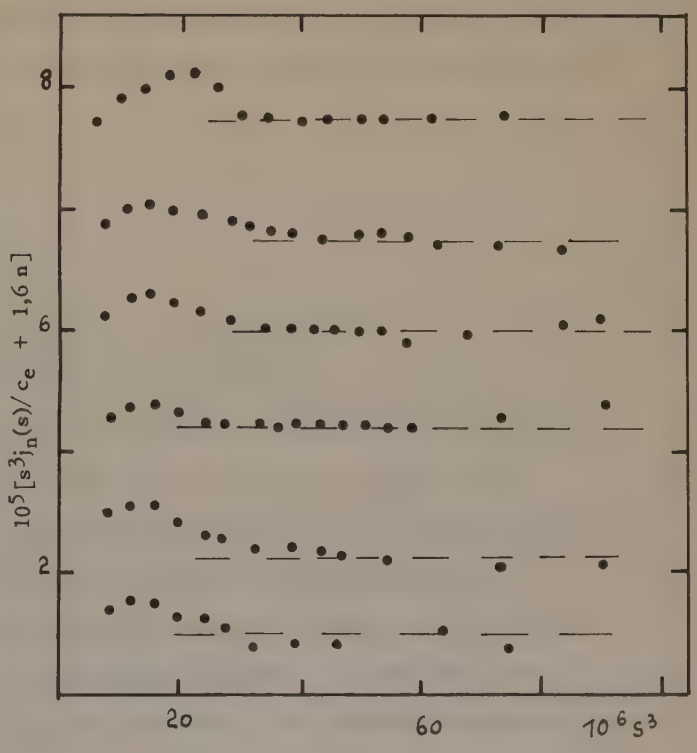


Figure 31 : C.T.A.B. : courbes $s^3 j_n(s)/c_e$ pour différentes concentrations :

a) 70° : c_e = 0,05 (n = 0) ; 0,08 (n = 1) ; 0,11 (n = 2) 0,13 (n = 3) ; 0,15 (n = 4) ; 0,17 (n = 5) ; 0,19 (n = 6) ; 0,25 (n = 7).

b) 50° : c_e = 0,05 (n = 0) ; 0,07 (n = 1) ; 0,12 (n = 2) ; 0,15 (n = 3) ; 0,17 (n = 4) ; 0,25 (n = 5).

$j_n(s)/c_e$ varient avec la concentration dans tout le domaine étudié, ce qui indique que leur maximum provient des corrélations intermicellaires, même pour les concentrations les plus faibles. Etant donnée cette variation, il est impossible d'extrapoler ces courbes à une concentration où les corrélations seraient nulles ; a priori, il est donc peu probable qu'elles soient en accord avec l'intensité relative au modèle.

Ceci est confirmé par le calcul : nous avons déterminé l'intensité $j_n(s)/c_e$ relative au modèle sphérique proposé ci-dessus pour la température de 70°, (tableau 10), ainsi que pour deux modèles déduits du premier par homothétie, et correspondant aux paramètres suivants :

$R_{par} = 18,0$ Å $\qquad R_{pol} = 28,0$ Å

et

$R_{par} = 19,7$ Å $\qquad R_{pol} = 30,5$ Å

Aucune de ces courbes théoriques ne coïncide avec les courbes expérimentales relatives aux plus faibles concentrations (fig. 33) et leur écart d'avec l'expérience est du même type que celui que nous avons constaté dans le cas de $C_{14}Na$ (cf. fig. (29)).

*

* *

Transition sphères-bâtonnets aux concentrations élevées

La transition entre solution micellaire et phase médiane a lieu à des concentrations voisines de $c_e = 0,26$, à 50°, et $c_e = 0,32$, à 70°. Comme pour les autres amphiphiles, nous avons enregistré la diffraction par des échantillons contenant ces deux phases en démixtion ; de même, à 50° et 70°, on constate que le maximum de la bande floue diffusée par la solution coïncide avec la première raie de la phase médiane. Ici encore, ceci nous suggère qu'à la démixtion, la solution contient les mêmes bâtonnets

que ceux qui constituent la phase médiane, mais ordonnés d'une façon plus lâche.

Cependant, nous avons vu qu'à 70° ($C(\rho_{pol})$ ne varie pas avec la concentration, du moins si $c_e < 0,25$, et qu'à 50°, $C(\rho_{pol})$ n'accuse qu'une faible variation, pour $c_e > 0,17$, voisine de la précision des mesures. La transition sphère $\longrightarrow$ bâtonnet s'appuie donc sur des arguments moins solides que dans les cas précédents ; si elle existe, elle doit s'effectuer dans une zone de concentrations étroite, voisine de la démixtion d'avec la phase médiane.

B) Structure des solutions micellaires du C.T.A.B. à 27°

A 27°, la variation de $C(\rho_{pol})$ avec la concentration est beaucoup plus nette qu'à 50° et 70° et peut être interprétée sans ambiguïté. On distingue en effet dans la fig. (32) deux domaines de concentrations distincts :

a) Lorsque la concentration est inférieure à $c_e = 0,10$, $C(\rho_{pol})$ n'est pas constante. Les points expérimentaux sont assez dispersés parce que la limite asymptotique des courbes $s^3 j_n(s)/c_e$ est faible et peu précise (cf. tableau 5) ; on peut cependant estimer que $C(\rho_{pol})$ passe d'environ $0,340\ e^-/\mathring{A}^3$ pour $c_e = 0,03$, à $0,380\ e^-/\mathring{A}^3$ pour $c_e = 0,09$.

b) Lorsque la concentration dépasse $c_e = 0,10$, $C(\rho_{pol})$ est constante et égale à $0,380\ e^-/\mathring{A}^3$ environ.

On peut interpréter ces résultats de la façon suivante : la forme des micelles n'est pas invariable dans le domaine des faibles concentrations ; cette transition aboutit à une forme stable aux concentrations supérieures à $c_e = 0,10$.

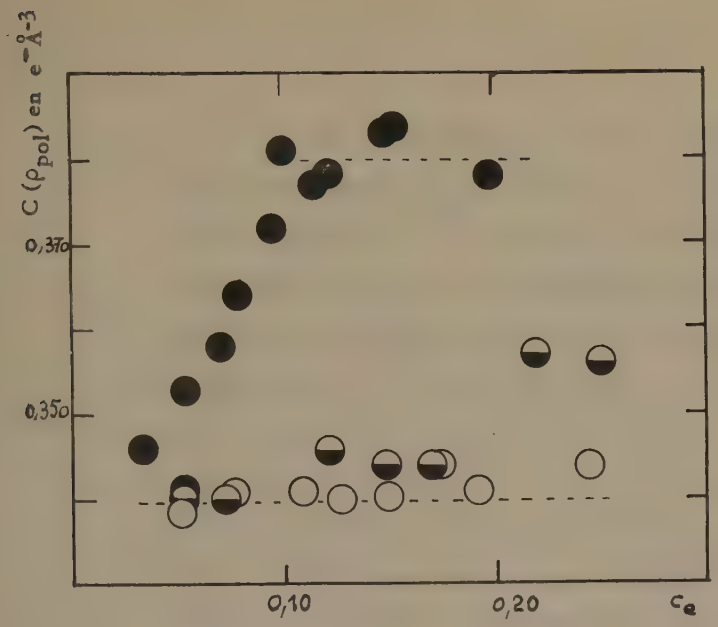


Figure 32 : C.T.A.B. : C(ρ_{pol}) pour différentes concentrations et trois températures : 24° (cercles pleins), 50° (cercles barrés), et 70° (cercles vides).

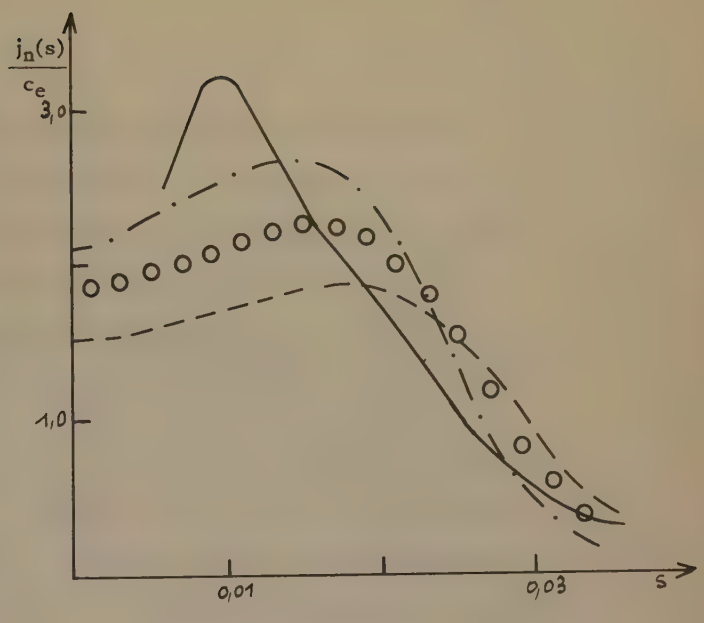


Figure 33 : C.T.A.B. 70° : modèle sphérique. Comparaison entre la courbe $j_n(s)/c_e$ expérimentale, pour c_e = 0,05, (trait continu) et les courbes relatives aux modèles : R_{par} = 18,0 Å, R_{pol} = 28,0 Å (cercles) ; R_{par} = 16,9 Å, R_{pol} = 25,4 Å (trait discontinu) ; R_{par} = 19,7 Å, R_{pol} = 30,5 Å (traits et points alternés).

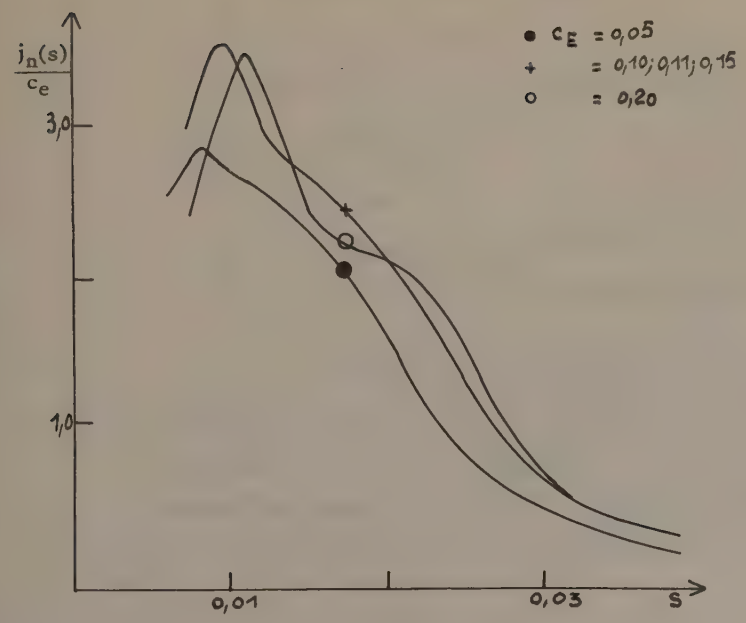


Figure 34 : C.T.A.B., 24° : courbes expérimentales $j_n(s)/c_e$ pour plusieurs concentrations.

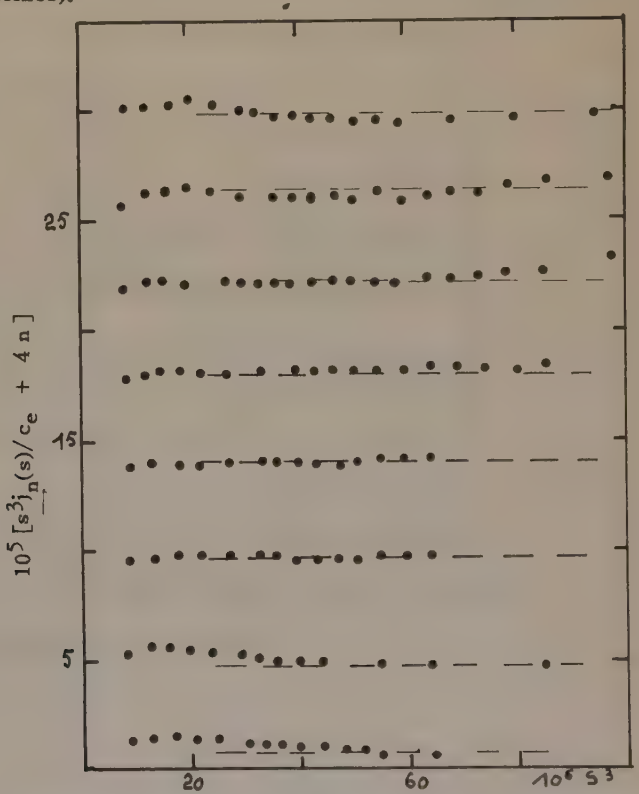


Figure 35 : C.T.A.B. 24° : courbes $s^3 j_n(s)/c_e$ pour différentes concentrations : c_e = 0,05 (n = 0) ; 0,07 (n = 1) ; 0,08 (n = 2) ; 0,09 (n = 3) ; 0,10 (n = 4) ; 0,11 (n = 5) ; 0,15 (n = 6) ; 0,20 (n = 7).

Par conséquent, on peut admettre que les micelles sont monodisperses lorsque $c_e > 0,10$; la densité polaire, constante, est alors égale à $0,380\ e^-/\mathring{A}^3$. A partir de cette valeur, et du comportement asymptotique des courbes expérimentales, on peut calculer les dimensions des micelles pour trois formes hypothétiques; ces paramètres sont portés dans le tableau 11. En leur comparant la valeur du rayon paraffinique dans la phase médiane, il s'avère que les formes sphérique et lamellaire sont impossibles (R par y étant soit trop élevé, soit trop faible), et que seule la forme de bâtonnet est acceptable. Il semble en outre que les micelles soient sphériques dans les solutions très diluées, et que la transition sphère $\longrightarrow$ bâtonnet s'achève pour $c_e = 0,10$; en effet, la valeur de $C(\rho_{pol})$ pour $c_e = 0,03$ est voisine de celle qui caractérise les micelles sphériques à 50° et 70°

Tableau 11

C.T.A.B. 27° ($c_e > 0,10$)		
Sphère $R_{par} = 27,2\ \mathring{A}$; $R_{pol} = 34,3\ \mathring{A}$	Bâtonnet $R_{par} = 18,5\ \mathring{A}$; $R_{pol} = 24,9\ \mathring{A}$	Lamelle $R_{par} = 8,1\ \mathring{A}$; $R_{pol} = 16,4\ \mathring{A}$
Longueur de la chaîne paraffinique (cylindre de phase médiane) : $R_{par} = 20,0\ \mathring{A}$		

Lorsque la concentration est inférieure à $c_e = 0,10$, l'interprétation précédente ne se prête pas à la vérification, puisque nous ne supposons pas les micelles monodisperses. Par contre, nous avons tenté de vérifier, pour $c_e > 0,10$, le modèle de bâtonnets identiques.

*

* *

Vérification du modèle de bâtonnet ($c_e > 0,10$)

La démxition entre phase médiane et solution isotrope s'effectue à 22° aux environs de $c_e = 0,26$; la zone de démixtion est si étroite que nous n'avons pas réussi à préparer un échantillon où ces deux phases coexistent. Aussi nous nous sommes contentés d'enregistrer dans des conditions identiques la diffraction par un échantillon de phase médiane, pour $c_e = 0,26$, et la diffusion par un échantillon desolution, pour $c_e = 0,24$. La fig. (37) montre que les deux bandes diffusées par la solution s'affinent pour donner les deux premières raies de la phase médiane. Ceci est en excellent accord avec notre interprétation : les deux phases, formées de bâtonnets identiques ne se distinguent que par le degré d'ordre des bâtonnets les uns par rapport aux autres.

Lorsque $c_e > 0,10$, les courbes expérimentales $j_n(s)/c_e$ présentent deux maxima dont la position et la valeur varient peu avec la concentration ; fig. (34). La comparaison précédente entre la diffusion par la solution micellaire et la phase médiane indique que ces maxima sont essentiellement dus à des corrélations entre micelles ; nous avons cependant essayé de leur comparer la courbe $j_n(s)/c_e$ relative au modèle.

Nous avons adopté le modèle de bâtonnet calculé ci-dessus (tableau 11) et calculé la courbe $j_n(s)/c_e$ relative à un ensemble de tels bâtonnets sans corrélations (Appendice 2). On constate dans la fig. (36) que la courbe théorique ne présente qu'un maximum, et que celui-ci est en bon accord avec la valeur absolue du maximum secondaire des courbes expérimentales ; compte tenu des approximations faites, en ce qui concerne les corrélations, on peut considérer que cet accord est satisfaisant.

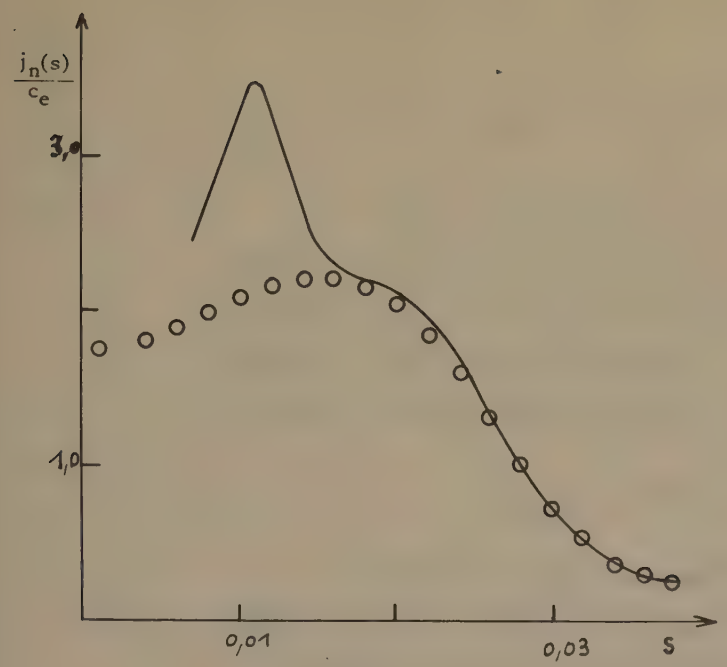


Figure 36 : C.T.A.B. à 24° : vérification du modèle de bâtonnet. Courbes $j_n(s)/c_e$ a) expérimentale : c_e = 0,20 (trait continu) et b) relative au modèle R_{par} = 17,4 Å, R_{pol} = 23,7 Å (cercles).

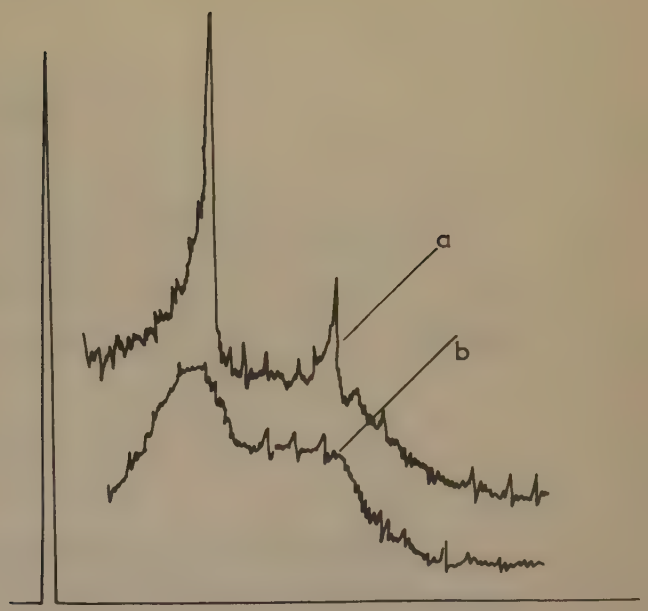


Figure 37 : C.T.A.B. à 24° : microphotométrage de deux clichés de diffraction (pris dans des conditions identiques). a) est relatif à un échantillon de phase médiane (c_e = 0,26) et b) à un échantillon de solution micellaire (c_e = 0,24).

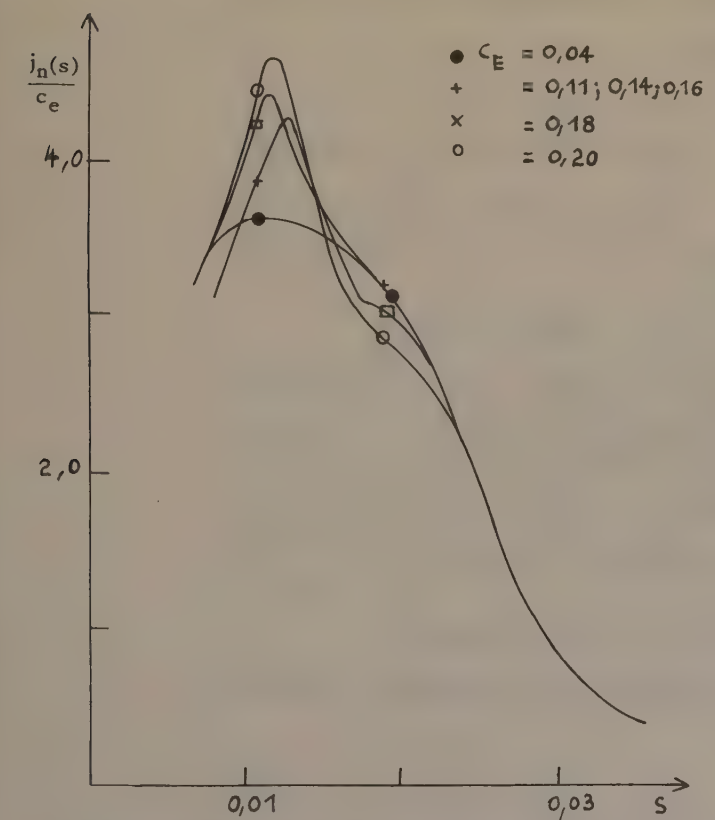


Figure 38 : ONA à 27°. Courbes expérimentales $j_n(s)/c_e$ pour différentes concentrations.

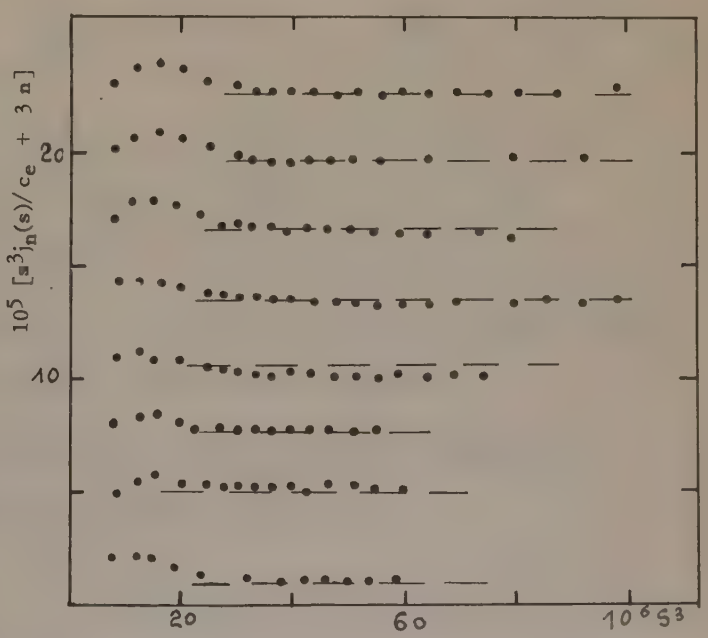


Figure 39 : ONA à 27°. Courbes $s^3 j_n(s)/c_e$ pour différentes concentrations : c_e = 0,04 (n = 0) ; 0,05 (n = 1) ; 0,07 (n = 2) ; 0,08 (n = 3) ; 0,11 (n = 4) ; 0,16 (n = 5) ; 0,18 (n = 6) ; 0,20 (n = 7).

IV OLEATE DE SODIUM (O Na), A 27°

Pour cet amphiphile, la valeur de $C(\rho_{pol})$ reste constante lorsque la concentration varie de $c_e = 0,04$ à $c_e = 0,20$ (fig. 40). Nous supposons donc les micelles monodisperses dans tout le domaine de concentrations ; leur forme invariable est alors caractérisée par une densité polaire uniforme, égale environ à :

$$\rho_{pol} = 0,354\ e^- / \mathring{A}^3$$

Pour les trois formes hypothétiques de sphères, bâtonnets et lamelles, nous calculons les rayons R_{par} et R_{pol} à partir de la limite asymptotique des courbes expérimentales (éq. 47 à 49), (tableau 12).

Tableau 12

O Na 27°		
Sphère $R_{par} = 22,4\ \mathring{A}$ $R_{pol} = 33,9\ \mathring{A}$	Bâtonnet $R_{par} = 14,5\ \mathring{A}$ $R_{pol} = 27,2\ \mathring{A}$	Lamelle $R_{par} = 6,8\ \mathring{A}$ $R_{pol} = 23,5\ \mathring{A}$

On peut estimer à 20 $\mathring{A}$ environ la longueur de la chaîne hydrocarbonée d'oléate (valeur déduite du rayon du bâtonnet dans la phase médiane, [4]). Par conséquent, R_{par} serait beaucoup trop faible si les micelles étaient lamellaires. Par contre, il est difficile de choisir avec ce critère entre sphères et bâtonnets : les une correspondent à des valeurs de R_{par} trop élevées, les autres à des valeurs trop faibles.

D'autres arguments permettent en fait de rejeter l'hypothèse de micelles sphériques, et d'adopter un modèle de bâtonnets.

a) dans les savons saturés, lorsque les micelles sont sphériques, les groupes carboxyliques ont une densité ρ_{pol} voisine de 0,340 $e^-/Å^3$; la transition sphère-bâtonnet correspond à une augmentation de ρ_{pol}, de 0,340 à 0,350 $e^-/Å^3$ environ. Or, pour ONa, la valeur de ρ_{pol} est précisément la valeur "haute" : 0,354 $e^-/Å^3$.

- dans leur variation avec la concentration, les courbes $j_n(s)/c_e$ sont assez différentes de celles que nous avons enregistrées pour les savons saturés, fig. (38). Elles présentent, pour les concentrations supérieures à $c_e = 0,10$, deux maxima dont la position et la valeur dépendent très peu de la concentration : ceci est tout-à-fait analogue aux courbes de diffusion du C.T.A.B. à 27° pour $c > 0,10$; or, on a vu que ce cas correspondait précisément à l'existence de micelles en bâtonnet.

Vérification du modèle de bâtonnet

a) La démixtion entre phase médiane et micellaire a lieu, à 27°, aux concentrations voisines de $c_e = 0,20$. On constate le même phénomène que dans le cas du C.T.A.B., à 24°, que nous avons exposé ci-dessus : les deux premières raies diffractées par la phase médiane correspondent, à la finesse près, aux deux maxima de la diffusion par la solution.

b) comme pour le C.T.A.B. à 24°, nous avons comparé aux courbes expérimentales l'intensité $j_n(s)/c_e$ relative à un bâtonnet-modèle, de paramètres calculés dans le tableau 12 (cf. App. 2). Les résultats sont analogues : la courbe théorique possède un seul maximum qui est en bon accord avec le maximum secondaire des courbes expérimentales (fig. 41). On peut considérer de même que cette correspondance est satisfaisante.

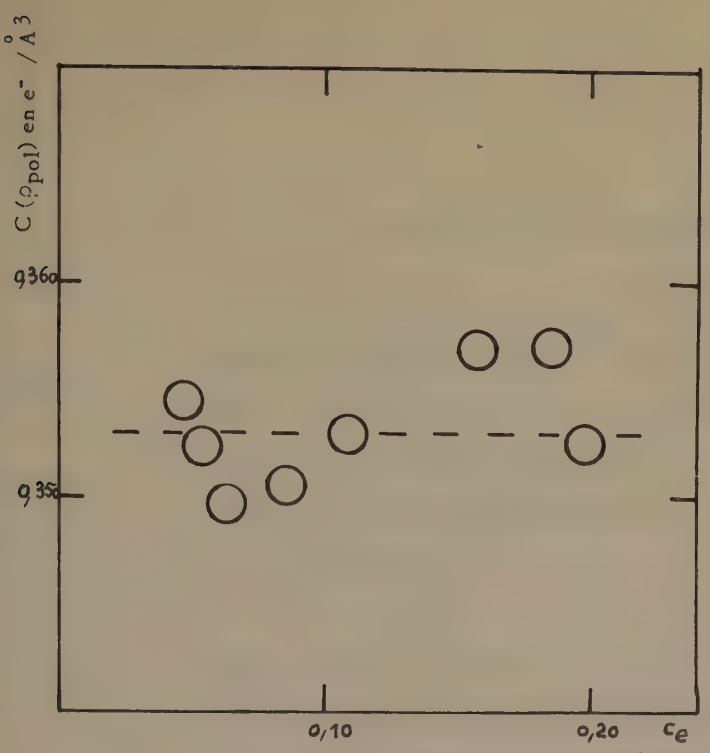


Figure 40 : 0Na à 24° : C(ρ_{pol}) pour différentes concentrations.

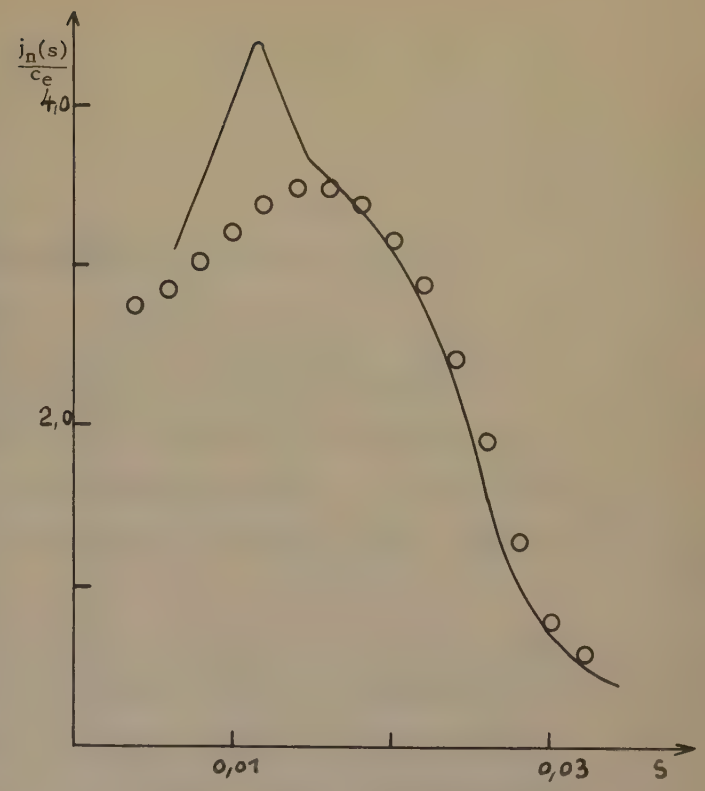


Figure 41 : Vérification du modèle de bâtonnet pour 0Na à 24 ° : courbes $j_n(s)/c_e$ expérimentale (c_e = 0,11) (trait continu) et relative au modèle R_{par} = 15,0 Å, R_{pol} = 27,2 Å (cercles).

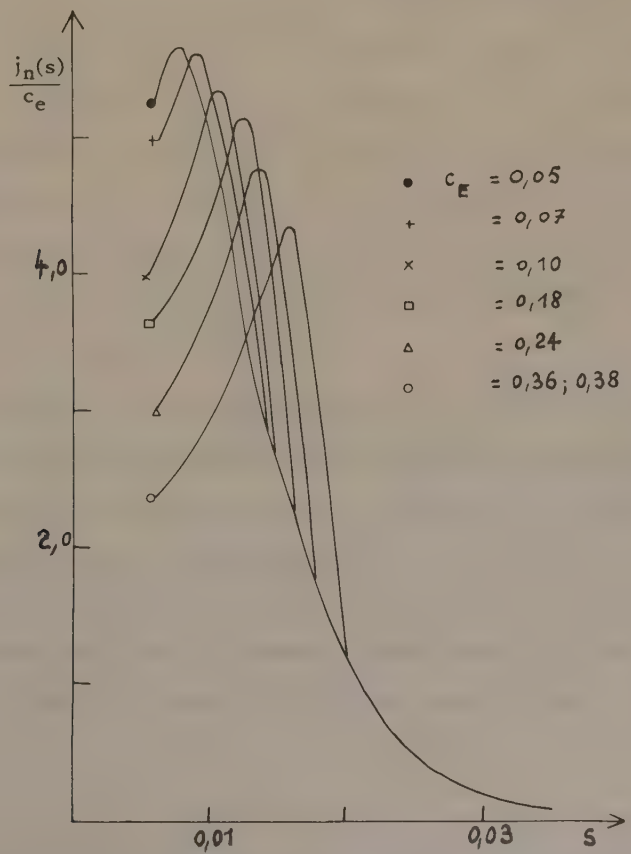


Figure 42 : C.T.A.C1. à 27° : courbes expérimentales $j_n(s)/c_e$ pour différentes concentrations.

V CHLORURE DE CETYLTRIMETHYLAMMONIUM - (C.T.A.Cl.) A 27°

Pour cet amphiphile, on constate que l'intégrale totale des courbes de diffusion et la limite asymptotique fluctuent autour d'une valeur moyenne dans tout l'intervalle des concentrations étudiées ($0,05 < c_e < 0,38$) (tableau 5). Ce comportement indique qu'on peut supposer les micelles monodisperses et de forme invariable dans ce domaine de concentration.

De plus, comme nous l'exposerons plus loin, la diffusion par la solution micellaire en démixtion avec la phase médiane indique que les micelles ne sont pas des bâtonnets : nous pourrions donc supposer les micelles sphériques, et le problème de la structure de la solution semble simple.

Cependant, en utilisant le mode général d'interprétation, nous nous sommes heurtés à une difficulté inattendue. Ayant calculé la contribution de la densité polaire à l'intégrale totale (éq. 45) , nous avons constaté que la valeur de $C(\rho_{pol})$ obtenue était inférieure à la densité de l'eau : ceci est absurde. Nous nous sommes alors aperçus que l'intégrale totale correspondait uniquement au contraste de la densité des régions paraffiniques par rapport à la densité moyenne de la solution : tout se passait comme si le contraste de la densité des régions polaires par rapport à ce niveau moyen était nul.

Or, parmi tous les amphiphiles que nous avons étudiés, le C.T.A.Cl. a ceci de particulier que son volume spécifique partiel est élevé : ceci provient de ce que le groupe polaire $N(CH_3)_3Cl$ a lui-même un volume spécifique bien supérieur à celui des autres groupes polaires (tableau 3). Il en résulte que, dans la région polaire des micelles, les groupes $N(CH_3)_3^+$ ont une densité égale ou légèrement inférieure à celle de l'eau ; seuls les atomes Cl^- ont une densité nettement supérieure à celle de l'eau.

Dans ces conditions, si on suppose les atomes Cl^- répartis uniformément dans toute la solution, la définition d'une région polaire est formelle : la diffusion est uniquement due aux parties paraffiniques des micelles, dont la densité contraste sur le niveau moyen du solvant.

Ainsi, nous avons été amenés à supposer que le nuage d'ions Cl^- est assez étendu pour que seules les parties paraffiniques des micelles diffusent. En supposant les micelles sphériques nous avons cherché à exploiter directement les courbes de diffusion pour déterminer le rayon R_{par} et vérifier le modèle.

Les courbes $j_n(s)/c_e$ expérimentales possèdent un maximum dont la position et la valeur dépendent de la concentration (fig. 42), ce qui montre qu'il est dû aux corrélations. Lorsque la concentration décroît, on constate que la valeur de $j_n(s)/c_e$ à l'origine (bien que masquée par le maximum) tend à croître, au rebours des autres amphiphiles : ceci indique qu'il est possible de déterminer le nombre d'électrons et le rayon de giration de la micelle diffusante, par extrapolation de $j_n(s)/c_e$ à l'origine.

En effet, on peut appliquer les éq. (34à37) relatives aux particules sphériques identiques, sans corrélations ; dans le cas du C.T.A.Cl., le nombre d'électrons de la micelle est le nombre d'électrons paraffiniques, m_{par}, et la concentration en micelles est c_e ; il s'en suit les éq. :

$$\frac{j_n(s)}{c_e}_{(s \to o)} = \frac{1}{2 R_a} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \cdot \alpha \, m_{par} (1 - \rho_o \psi_{par})^2 \left[1 - \frac{4\pi}{3} R_A^2 s^2 + \cdots \right]$$

où

$$R_a = 1{,}071 \; R_o \cdots = 1{,}071 \cdot \sqrt{\frac{3}{5}} \; R_{par}$$

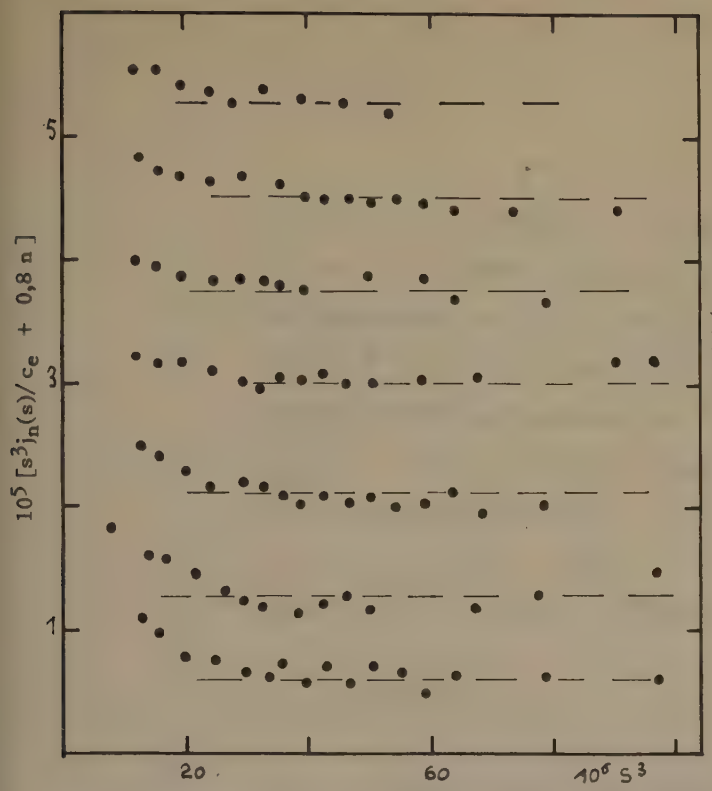


Figure 43 : C.T.A.C1 à 27° : courbes $s^3 j_n(s)/c_e$ pour diverses concentrations : c_e = 0,05 (n = 0) ; 0,10 (n = 1) ; 0,17 (n = 2) ; 0,24 (n = 3) ; 0,29 (n = 4) ; 0,36 (n = 5) ; 0,38 (n = 6).

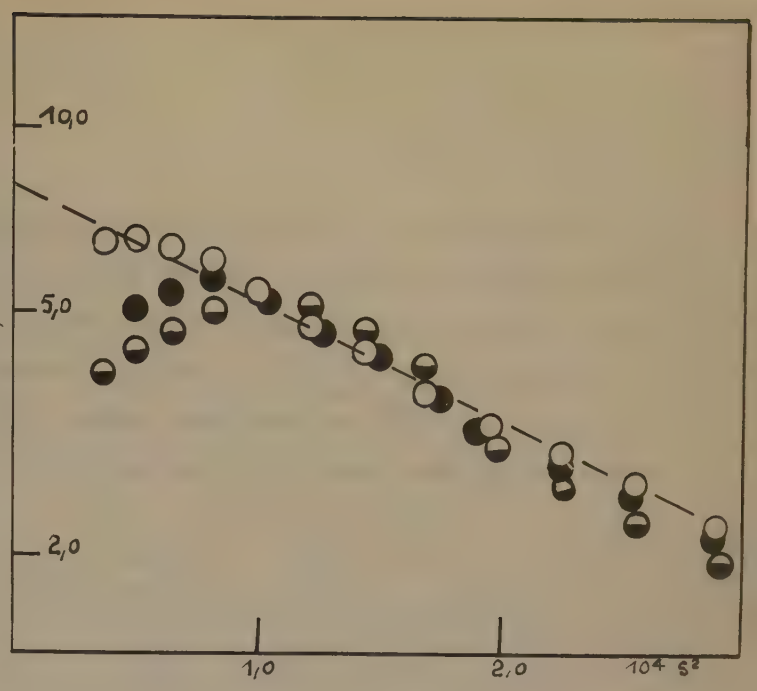


Figure 44 : C.T.A.C1 à 24° : représentation de Guinier pour les courbes expérimentales $j_n(s)/c_e$ a) c_e = 0,05 (cercles vides) b) c_e = 0,06 (cercles pleins) c) c_e = 0,10 (cercles demi-pleins).

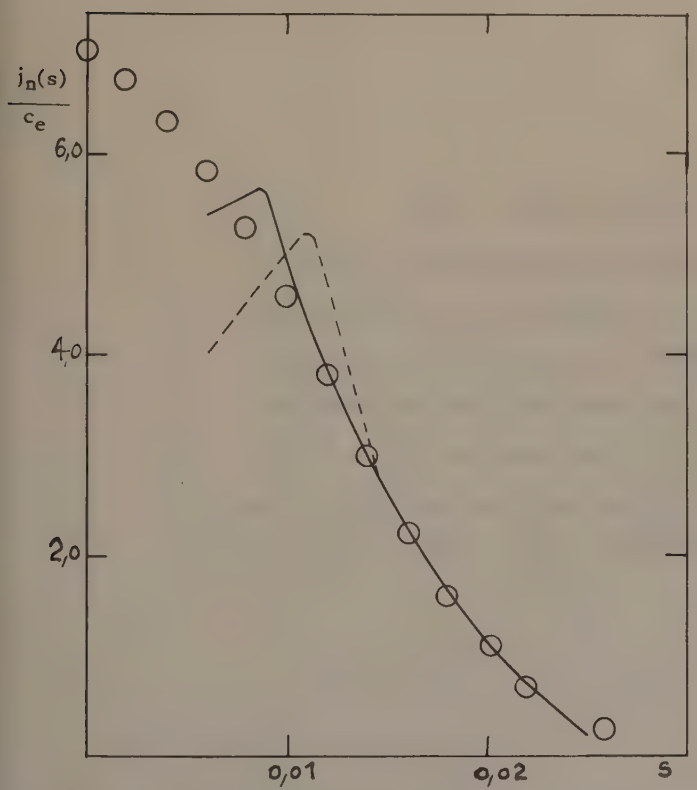


Figure 45 : C.T.A.C1. à 24°. Comparaison de la courbe $j_n(s)/c_e$ relative au modèle sphérique (cercles) et des courbes expérimentales relatives à c_e = 0,05 (trait continu) et c_e = 0,10 (pointillés).

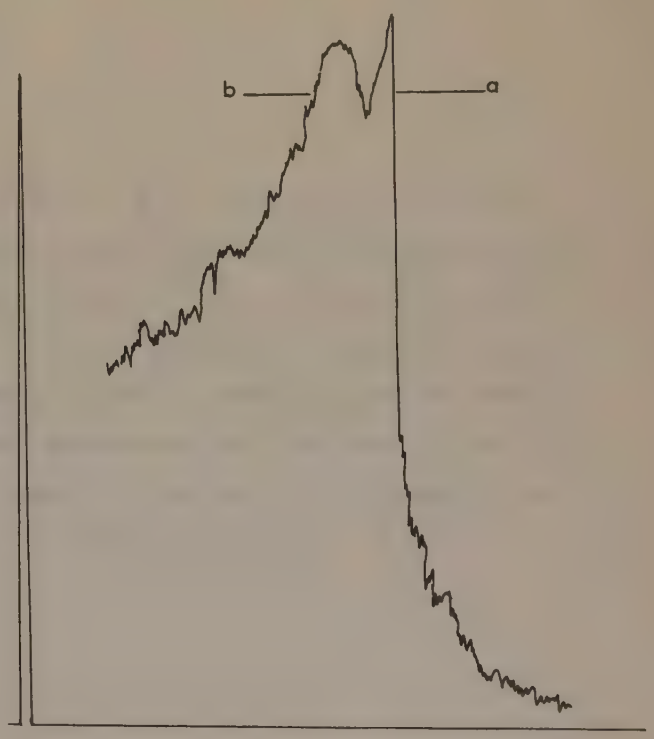


Figure 46 : C.T.A.C1. à 24°. Microphotométrage d'un cliché de diffraction par un échantillon contenant la solution en démixtion d'avec la phase médiane (c_e = 0,42) ; a) : 1ère raie de la phase médiane ; b) :bande diffusée par la solution.

Par conséquent, nous avons porté log $j_n(s)/c_e$ en fonction de s^2, pour les concentrations les plus faibles, et nous avons tracé la droite qui s'accorde au mieux avec les points expérimentaux (fig. 44). Nous avons déduit R_a puis R_o de la pente de cette droite ; et m_{par}, de l'ordonnée à l'origine de la droite et de R_a. Le rayon paraffinique d'une micelle, R_{par}, peut être calculé à partir de R_o ou de m_{par} ; nous avons ainsi trouvé les valeurs suivantes :

$$m_{par} = \frac{4\pi}{3} (R_{par})^3 \psi_{par} = 15.100\ e^- \quad ; \text{ d'où } R_{par} = 21{,}8\ \text{Å}$$

$$R_o = 16{,}8\ \text{Å} = R_{par}\sqrt{\frac{3}{5}} \quad ; \text{ d'où } R_{par} = 21{,}7\ \text{Å}$$

La concordance entre ces deux valeurs de R_{par} déterminées indépendamment confirme le choix d'un modèle sphérique ; de plus, R_{par} est compatible avec la longueur de la chaîne paraffinique des molécules, qui est environ 21 Å.

*

* *

Nous avons adopté cette valeur de R_{par}, et calculé la courbe $j_n(s)/c_e$ diffusée par des micelles sphériques modèles sans corrélations ; nous avons utilisé la tabulation faite par SCHMIDT [77], pour la diffusion en colllimation linéaire de sphères à densité uniforme, en normant de façon adéquate la fonction tabulée. La courbe $j_n(s)/c_e$ théorique est représentée fig. (45) ainsi que certaines courbes expérimentales ; on constate qu'elle est en bon accord avec celles-ci ; lorsque la concentration décroît, les courbes expérimentales tendent vers la courbe théorique.

*

* *

La démixtion entre la solution micellaire et la phase médiane s'effectue à 22° lorsque la concentration est voisine de $c_e = 0,40$. Nous avons enregistré le diagramme de diffraction d'un échantillon contenant les deux phases ($c_e = 0,40$) ; sur le microphotométrage du cliché reproduit fig. (46), on constate que la bande floue due à la solution micellaire ne coïncide pas avec la première raie de diffraction due à la phase médiane : le maximum de la bande est situé en $s = 0,018$ $\mathring{A}^{-1}$, et la raie en $s = 0,020$ $\mathring{A}^{-1}$. Au rebours de tous les autres amphiphiles étudiés jusqu'à présent, il semble donc que la démixtion ne s'effectue plus entre micelles de formes identiques, différant par leur arrangement latéral ; il pourrait s'agir dans ce cas d'une démixtion entre micelles de formes différentes : sphères dans la solution, bâtonnets dans la phase médiane.

TABLEAU 6

	Sphères					Batonnets				Remarques
	c	R_{par}	R_{pol}	S_a	n	c	R_{par}	R_{pol}	S_a	
SLS 27°	< 0,25	17,8 Å	24,0 Å	65 Å^2	67	> 0,33				Autres tech. (c < 0.002) ; n = 80 [49] ; 93 [44] ; 75 [50] ; 58 [51]
SLS 70°	< 0,15	17,0 Å	23,0 Å	68 Å^2	57	> 0,33	15,6 Å	22,3 Å	60 Å^2	Phase méd. [4] ; R_{par} = 16 Å, S_a = 59 Å^2
$C_{12}Na$ 70°	< 0.10	12.5 Å	24.4 Å	76 Å^2	25	> 0.27				Phase méd. [4] ;
										$C_{12}Na$ S_a = 51 Å^2 ; R_{par} = 14 Å
$C_{14}Na$ 70°	< 0.10			80 Å^2		> 0,24				$C_{14}Na$ S_a = 52 Å^2 ;
$C_{16}Na$ 80°	< 0.18			80 Å^2						$C_{16}Na$ S_a = 52 Å^2
$C_{18}Na$ 90°	< 0.16			80 Å^2		> 0.21				$C_{18}Na$ S_a = 52 Å^2
ONa 24°						> 0,04	15.0 Å	27,2 Å	65 Å^2	Phase Méd. [4] ; S_a = 52 Å^2 ; R_{par} = 20.0 Å
CTAB 24°						> 0,10	17,5 Å	24,9 Å	66 Å^2	Phase méd. [4] ; R_{par} = 20,8 Å, S_a = 65 Å^2
50°	< 0,25					> 0,25				
70°	< 0,17					> 0,17				
CTACl 24°	< 0,40	21,7 Å		74 Å^2	84					Phase méd. ; R_{par} = 21 Å ; S_a = 65 Å^2

Résumé : domaines approximatifs d'existence des divers types de micelles, et dimensions des modèles (qui ont été vérifiés par calcul des intensités).

DISCUSSION

Les modèles de structure que nous proposons pour les solutions micellaires (cf. chap. précédent), et que nous allons discuter, révèlent une certaine complexité : la structure des micelles dépend de la concentration, de la température, et de la nature de l'amphiphile. Pour les résumer, on peut analyser le comportement des micelles à température constante ; trois types apparaissent alors ; (cf. tableau (6), p. 103b.) :

1) les micelles sont sphériques dans tout le domaine de concentration : ceci est le cas du chlorure de cétyltriméthylammonium, à 24°.

2) les micelles sont des bâtonnets dans tout le domaine de concentration : cas de l'oléate de sodium, à 24°.

3) les micelles ont une forme qui dépend de la concentration : on observe qu'aux faibles concentrations elles sont sphériques, et qu'aux concentrations élevées elles se transforment en bâtonnets. La majeure partie des amphiphiles que nous avons étudiés appartient à cette catégorie : lauryl-sulfate de sodium, à 27° et 70°, savons de sodium saturés (laurate 70°, myristate 80°, palmitate 80°, stéarate 90°), et bromure de cétyltriméthyl-ammonium à 27°, 50° et 70° (cf. Note).

Il convient de rappeler que nous n'avons pu vérifier les dimensions des modèles que pour les micelles sphériques du S.L.S. à 27° et 70°, du laurate de sodium à 70°, et du C.T.A.Cl. à 20° ; dans tous les autres cas, les dimensions proposées pour les modèles sont approximatives.

Note - Nous avons discuté au chapitre précédent le cas du C.T.A.B. à 50° et 70°, pour lequel l'existence de bâtonnets en solution concentrée ne repose que sur un argument et doit être considérée avec réserve.

Remarques sur l'interprétation

Les résultats que nous venons de résumer ont été établis à partir d'expériences de diffusion des rayons X aux petits angles, mesurée à l'échelle absolue. Ils reposent sur une analyse des données expérimentales, dont nous rappellerons les points essentiels.

a) l'interprétation de l'intégrale de l'intensité diffusée, et de sa variation avec la concentration, permet tout d'abord de déterminer les domaines de concentration où on peut supposer que les micelles ont une forme invariable, et fournit ensuite certains renseignements sur leur structure.

b) le comportement asymptotique des courbes expérimentales restreint en général le choix des modèles à une forme donnée.

c) la forme totale des courbes expérimentales $j_n(s)$ doit être expliquée par le modèle.

d) la comparaison entre les diagrammes de diffraction par la solution micellaire et par la phase mésomorphe, dans la région de démixtion entre ces deux phases, suggère si ces phases sont ou non formées de micelles identiques.

Cette méthode est originale ; en effet, d'une façon générale, les recherches de nos prédécesseurs sont basées sur des expériences dans lesquelles l'intensité des rayons X diffusée n'est mesurée qu'en valeur relative ; dans ces conditions, l'analyse des courbes expérimentales ne peut être faite que par référence à un modèle précis. En général, on a postulé la forme des micelles et admis qu'elle est invariable : micelles sphériques pour BRADY [66], ANDERSON et CARPENTER [67] ; micelles lamellaire pour MATTOON, STEARNS et HARKINS [63]. Nous avons vu que ces hypothèses ne sont pas justifiées.

Par ailleurs, nous avons montré que la distribution de densité électronique à l'intérieur des micelles est un des facteurs importants de l'interprétation : dans certains cas, la forme des courbes expérimentales est due uniquement à la structure interne des micelles. Ce fait a été mésestimé par certains auteurs [66]. De plus, les maxima que l'on observe dans les courbes de diffusion avaient parfois été interprétés d'une façon arbitraire, en utilisant la loi de Bragg [63]. Au contraire, nous avons montré que l'analyse de ces maxima est délicate et ne peut être faite a priori ; selon les cas, ils traduisent soit la structure interne des micelles, (S.L.S.), soit les corrélations entre elles (C.T.A.Cl.), soit ces deux facteurs à la fois.

Remarquons enfin que nous n'avons pas analysé de façon précise les corrélations entre micelles voisines. On constate cependant que ces corrélations ne sont négligeables que dans le cas du S.L.S. aux concentrations faibles ; d'autre part elles semblent dépendre de la longueur de la chaîne, dans le cas des savons saturés. Ce problème mériterait plus d'attention et justifierait peut-être l'étude de séries homologues d'amphiphiles.

Polymorphisme des micelles

Les différentes formes qu'adoptent les micelles suivant la constitution chimique de l'amphiphile, la concentration et la température, ne fait qu'étendre aux solutions des amphiphiles le polymorphisme qui est caractéristique de leurs phases mésomorphes. A ce sujet, on peut faire plusieurs remarques.

Il est évident que seule une configuration chaotique des chaînes hydrocarbonées est compatible avec une telle diversité de structures, car elle permet aux chaînes de remplir uniformément l'intérieur de sphères ou de bâtonnets. En ceci, nos résultats confirment pleinement les vues de HARTLEY. Cette configuration liquide des chaînes hydrocarbonées, commune

aux solutions micellaires et aux phases mésomorphes [4], nous semblent être le caractère essentiel des associations colloïdales des amphiphiles dans l'eau. Par ailleurs, c'est l'hypothèse injustifiée de chaînes hydrocarbonées cristallines qui a conduit Mc BAIN à proposer l'unique modèle de micelle lamellaire, pour les solutions comme pour les phases mésomorphes. On sait déjà que de telles micelles constituent une des phases mésomorphes, dite lisse [4] ; et nos propres résultats n'excluent pas la présence de micelles lamellaires en solution, soit à d'autres températures que celles que nous avons étudiées, soit pour d'autres amphiphiles. Mais il est certain que, si ces micelles lamellaires existent en solution, les chaînes hydrocarbonées des molécules y seront désordonnées, comme dans les micelles de la phase lisse, et non rigides et cristallisées.

En première approximation, la configuration des chaînes hydrocarbonées ne dépend donc pas de la forme des micelles, puisqu'elles reste celle d'une paraffine liquide. Il en va autrement des groupes polaires des molécules d'amphiphile. En effet, le paramètre important pour décrire la forme des micelles est la surface disponible par groupe polaire à l'interface amphiphile-eau, ou surface spécifique : ainsi, la surface spécifique des micelles sphériques est la même pour les quatre savons de sodium saturés ($S \simeq 80$ Å^2 environ). Or, pour ces savons, lorsque la concentration augmente, le changement de forme sphère-bâtonnet s'accompagne d'une diminution de la surface spécifique. Ceci est analogue au comportement des amphiphiles en phase mésomorphe avec l'eau : dans ce cas là, la surface spécifique diminue lors de la transition d'une phase à l'autre, à concentration croissante [4].

La température joue un rôle dans la forme qu'adopte les micelles : dans le cas du C.T.A.B. par exemple, une élévation de température provoque le passage de micelles en bâtonnets à micelles sphériques, ce qui s'accompagne d'une augmentation de surface spécifique. A cet égard, l'élévation de température peut être mise en parallèle avec la diminution de la concentration : il est possible, que, dans les deux cas, l'augmentation de surface spécifique provienne d'un désordre accru des molécules à l'intérieur des micelles.

La constitution chimique de l'amphiphile concourt également à déterminer la forme des micelles. A titre d'exemple, la différence entre le C.T.A.B. et le C.T.A.Cl. est frappante; L'étude des phases mésomorphes a montré que de nombreux facteurs entrent ici en jeu : la nature du groupe polaire, l'encombrement stérique de celui-ci par rapport à la chaîne hydrocarbonée, etc... [4]. Il est évident que notre travail ne porte que sur un nombre si limité d'amphiphiles que nous ne pouvons tirer aucune conclusion de ce type. Il serait souhaitable de généraliser dans ce but nos résultats à d'autres amphiphiles, afin de sérier les facteurs qui influent sur la structure des micelles.

La transition de sphères à bâtonnets est matière à spéculation. A priori, on peut imaginer que les micelles sphériques se déforment graduellement, en restant toutes identiques à une concentration et une température données. On peut également imaginer qu'il n'existe que deux types limites, sphères d'une part, bâtonnets de l'autre, et que la transition soit discontinue : il apparaîtrait, à côté de domaines contenant des sphères, d'autres domaines contenant des bâtonnets déjà parallèles entre eux, stabilisés par leur orientation mutuelle. Notre technique est impuissante à choisir l'un de ces processus hypothétiques.

Nous n'avons pas déterminé avec précision la concentration à laquelle débute la transition sphère-bâtonnet ; mais cette concentration semble dépendre de l'amphiphile et de la température. Dans le cas des transitions entre phases mésomorphes, on a mis en évidence le rôle de l'épaisseur de la couche d'eau entre micelles voisines [4]. Pour les solutions micellaires, il n'est pas possible de faire la même remarque : suivant les cas, la concentration où commence la transition peut être faible, et l'épaisseur de la couche d'eau considérable (C.T.A.B. à 24°) ; ou la concentration élevée et l'épaisseur de la couche d'eau voisine d'une dizaine d'Angstroms (C.T.A.Cl.) (Note).

*

* *

Enfin, il faut souligner que de nombreux auteurs ont envisagé avant nous l'existence de transitions dans les solutions micellaires. Sur le plan spéculatif, on a ainsi essayé de concilier les théories de Mc BAIN et de HARTLEY : nous avons rappelé dans le premier chapitre de ce mémoire les théories de WINSOR [38], STAUFF [37], et HARKINS [39]. D'autre part, des expériences variées ont conduit à mettre en relation le changement des propriétés des solutions en fonction de la température et de la concentration avec le changement de forme des micelles : citons parmi ces travaux ceux d'EKWALL [56], GOETZ et HECKMANN [58], CORKILL et HERMANN [59], (cf. Bibliographie).

Note - Cette valeur est calculée en admettant que les micelles sphériques adoptent un arrangement compact, type cubique à faces centrées, lorsqu'elles démixtent d'avec la phase médiane.

Certains de nos résultats s'en trouvent confirmés. Ainsi, dans le cas du C.T.A.B. et de l'ONa, on sait que les solutions présentent, en écoulement, une anisotropie de conductivité électrique, qui dépend de la concentration et de la température [58]. Cet effet est en bon accord avec notre interprétation. A température ordinaire, l'anisotropie provient de l'existence de micelles en bâtonnets ; par élévation de température, dans le cas du C.T.A.B., sa disparition serait due à la formation de micelles sphériques. Toutefois, il faut remarquer qu'à température ordinaire, la zone de concentration pour laquelle nous proposons un modèle de micelles en bâtonnet est plus étendue que celle où se manifeste l'anisotropie : il est probable que les rayons X détectent les bâtonnets même s'ils sont trop courts pour s'orienter. La forme anisodiamétrique des micelles d'oléate de sodium, d'autre part, est en accord avec certaines anomalies des propriétés des solutions signalées par divers auteurs [56-57].

*

* *

Les données supplémentaires que nos résultats apportent sur le polymorphisme des micelles montrent enfin que la diffusion des rayons X, mesurée à l'échelle absolue, est une technique bien adaptée à l'étude de ce problème. La structure des solutions micellaires recèle encore bien des inconnues : nous espérons que notre travail stimulera d'autres recherches sur ce sujet.

APPENDICE 1

Calcul de la fonction $j_n(s)/c_e$ pour le modèle de micelles sphériques à deux niveaux de densité électronique

On suppose que les micelles sont sphériques, identiques et sans corrélations ; la distribution radiale de la densité électronique de chaque micelle est définie par :

$$\rho(r) \equiv \rho_{par} \text{ pour } r < R_{par}$$
$$\rho(r) \equiv \rho_{pol} \text{ pour } R_{par} < r < R_{pol}$$

ρ_o est la densité de l'eau.

1) Calcul de $i_n(s)/c_e$

Avant de calculer $j_n(s)/c_e$, fonction relative à la collimation linéaire, il est nécessaire d'évaluer $i_n(s)/c_e$, relative à la collimation ponctuelle. Pour des sphères identiques sans corrélations, on a : (cf. éq. 27 - 28 - 29) :

$$\frac{i_n(s)}{c_e} = \frac{N f^2(s)}{c_e V\bar{\rho}} = \frac{f^2(s)}{m}$$

où m est le nombre d'électrons par micelle non hydratée, et f(s) le facteur de structure d'une micelle.

Le paramètre m est connu : (cf. p. 76) :

$$m = \frac{4\pi}{3} R_{par}^2 \rho_{par} \frac{1}{\alpha}$$

Le facteur de structure, de symétrie sphérique, est défini par : (cf. éq. 8).

$$sf(s) = 2 \int_0^{\infty} \left[\rho(r) - \rho_o\right] r \sin 2\pi rs \, dr$$

D'où :

$$sf(s) = 2 \left[\rho_{par} - \rho_o\right] \int_0^{R_{par}} r \sin 2\pi rs \, dr +$$

$$+ 2 \left[\rho_{pol} - \rho_o\right] \int_{R_{par}}^{R_{pol}} r \sin 2\pi rs \, dr$$

Cette relation s'intègre aisément, et on obtient :

$$f(s) = \left[\frac{4\pi}{3} R_{par}^3 \left[\rho_{par} - \rho_{pol}\right] \cdot \Phi(2\pi R_{par} s) + \frac{4\pi}{3} R_{pol}^3 \left[\rho_{pol} - \rho_o\right] \cdot \Phi(2\pi R_{pol} s)\right]$$

où

$$\Phi(2\pi Rs) = 3 \frac{\sin 2\pi Rs - 2\pi Rs \cos 2\pi Rs}{(2\pi Rs)^3}$$

D'où :

$$\frac{i_n(s)}{c_e} = \frac{1}{m} \left[\frac{4\pi}{3} R_{par}^3 \left[\rho_{par} - \rho_{pol}\right] \Phi(2\pi R_{par} s) + \frac{4\pi}{3} R_{pol}^3 \left[\rho_{pol} - \rho_o\right] \Phi(2\pi R_{pol} s)\right]^2$$

Nous avons utilisé cette équation pour tabuler $i_n(s)/c_e$ dans l'intervalle $0 < s < 0{,}050$ Å^{-1}. Lorsque s est supérieur à $0{,}050$ Å^{-1}, la fonction $i_n(s)/c_e$ est représentée avec une bonne approximation par la variation en $A\, s^{-4}$; la constante A est calculée grâce à l'éq. (46), à partir des paramètres du modèle.

2) Calcul de $j_n(s)/c_e$

La fonction $j_n(s)/c_e$ se déduit de $i_n(s)/c_e$ par la relation : (cf. éq. 16),:

$$\frac{j_n(s)}{c_e} = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{i_n\left(\sqrt{s^2 + t^2}\right)}{c_e}\, dt$$

Pour chaque valeur de s, nous décomposons cette intégrale en deux parties. La première correspond à $\sqrt{s^2 + t^2} < 0{,}050\ \mathring{A}^{-1}$: nous la calculons par tabulation graphique, point par point. La seconde correspond à $\sqrt{s^2 + t^2} > 0{,}050\ \mathring{A}^{-1}$: $i_n(s)/c_e$ ayant atteint la variation en $A\, s^{-4}$, l'intégrale peut être explicitée analytiquement. D'où la relation finale :

$$\frac{j_n(s)}{c_e} = 2\,\Delta t \sum_{t=0}^{t=\sqrt{(0{,}050)^2 - s^2}} \frac{i_n\left(\sqrt{s^2 + t^2}\right)}{c_e} + \frac{A}{s^2}\left[\text{arc cotg} \cdot \frac{0{,}050}{\pi} - \frac{0{,}050\, s}{(0{,}050)^2 + s^2}\right]$$

APPENDICE 2

Calcul de la fonction $j_n(s)/c_e$ pour le modèle de micelles en bâtonnets, à deux niveaux de densité électronique

On suppose que les micelles sont des bâtonnets sans corrélations, ayant tous la même section droite, et que leurs longueurs L_j soit suffisamment grandes (c'est-à-dire, $sL_j \gg 1$ dans tout l'intervalle de s expérimental). La distribution radiale de la densité électronique dans la section droite des bâtonnets est définie par :

$$\rho(r) \equiv \rho_{par} \quad \text{si } r < R_{par}$$

$$\rho(r) \equiv \rho_{pol} \quad \text{si} \quad R_{par} < r < R_{pol}$$

ρ_o est la densité de l'eau.

1) Calcul de $i_n(s)/c_e$

La fonction $i_n(s)/c_e$, relative à la collimation ponctuelle, se déduit de l'équation (28) :

$$\frac{i_n(s)}{c_e} = \frac{i(s)}{c_e V\overline{\rho}} = \frac{\sum_j f_j^2(\underline{s})}{c_e V\overline{\rho}}$$

où $f_j(\underline{s})$ est le facteur de structure d'un bâtonnet.

Appelons μ le nombre d'électrons d'amphiphile contenu dans une tranche de bâtonnet, de 1 Å de haut ; μ est un paramètre connu :

$$\mu = \pi R_{par}^2 \cdot \rho_{par}[\alpha^{-1}]$$

On a :

$$\sum_j L_j = c_e V\overline{\rho}$$

d'où :

$$\frac{i_n(s)}{c_e} = \frac{\sum_j f_j^2(\underline{s})}{\mu \sum_j L_j}$$

Pour calculer le facteur de structure $f_j(\underline{s})$, repérons l'axe du bâtonnet par Oz ; tout point du bâtonnet est repéré par $\underline{z} + \underline{r}$ ($\underline{r}$ étant contenu dans la section droite d'ordonnée nulle). On a :

$$f_j(\underline{s}) = \iint \left[\rho(\underline{r} + \underline{z}) - \rho_o\right] \exp.\left[-2i\pi \underline{s} \cdot (\underline{r} + \underline{z})\right] dz \; d\underline{r}$$

$$f_j(h, k, l,) = \int_{-L_j/2}^{+L_j/2} \exp.\left[-2i\pi \underline{s} \cdot \underline{z}\right] \cdot dz \int \left[\rho(\underline{r}) - \rho_o\right] \exp.\left[-2i\pi \underline{s} \cdot \underline{r}\right] \cdot d\sigma_{\underline{r}}$$

On reconnaît dans la seconde intégrale le facteur de structure de la section droite, $f_j(h, k, 0)$. La première intégrale est aisément calculable ; d'où :

$$f_j(h, k, l) = \frac{\sin \pi L_j l}{l} \cdot f(h, k, 0).$$

Comme L_j est grand, le terme en sinus n'a de valeur appréciable que si l est nul : par conséquent, $f(h, k, l)$ n'est non nul que dans le plan $l = 0$. Lorsque l'axe du bâtonnet prend toutes les orientations possibles, la valeur moyenne de $f_j^2(h, k, l)$ est égale à :

$$f_j^2(h, k, l) = \frac{1}{2s} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2 \pi L_j l}{(\pi l)^2} \, dl \cdot f^2(h, k, 0)$$

Or :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2 \pi L_j l}{(\pi l)^2} \, dl = \frac{2 L_j}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\sin^2 x}{x^2} \, dx = \frac{2L_j}{\pi} \left[-\frac{\sin^2 x}{x} \right]_0^{\infty} + \int_0^{\infty} \frac{\sin 2x}{x \, dx}$$

$$= \frac{2 L_j}{\pi} \cdot \frac{\pi}{2} = L_j$$

De plus, $f(h, k, 0)$ a la symétrie circulaire de $\rho(\underline{r})$: aussi (cf. éq. 15), elle peut être exprimée en termes de fonction de Bessel :

$$f(h, k, 0) = 2\pi \int_0^{\infty} r \, J_0(2\pi rs) \left[\rho(r) - \rho_0 \right] dr$$

Après intégration, on obtient :

$$f(h, k, 0) = \pi R_{par}^2 \left[\rho_{par} - \rho_{pol} \right] \cdot \frac{2J_1(2\pi s R_{par})}{2\pi s R_{par}} +$$

$$\pi R_{pol}^2 \left[\rho_{pol} - \rho_0 \right] \cdot \frac{2J_1(2\pi s R_{pol})}{2\pi s R_{pol}}$$

Comme $\langle f^2 (h, k, 0) \rangle = f^2 (h, k, 0)$, on obtient l'équation finale

$$\frac{i_n(s)}{c_e} = \frac{1}{2s} \frac{\sum_j L_j \; f^2 (h, k, 0)}{\sum_j \; L_j}$$

$$\frac{i_n(s)}{c_e} = \frac{1}{2s} \cdot \frac{1}{\mu} \left[\pi R^2_{par} \left[\rho_{par} - \rho_{pol} \right] \cdot \frac{2J_1 (2 \pi s R_{par})}{2 \pi s R_{par}} + \right.$$

$$\left. + \pi R^2_{pol} \left[\rho_{pol} - \rho_s \right] \frac{2 J_1 (2 \pi s R_{pol})}{2 \pi s R_{pol}} \right]^2$$

A l'aide de cette équation, et des valeurs de $J_1(x)$ tabulées par WATSON [79], nous avons calculé $i_n(s)/c_e$ dans l'intervalle $0 < s < 0{,}050$ $\mathring{A}^{-1}$. Pour $s > 0{,}050$ $\mathring{A}^{-1}$, la variation asymptotique en $A\, s^{-4}$ est atteinte, et l'éq. (46) permet de calculer la constante A à partir des paramètres du modèle.

2) Calcul de $j_n(s)/c_e$

Le passage de $i_n(s)/c_e$ à $j_n(s)/c_e$ s'effectue par le procédé décrit ci-dessus, dans l'appendice 1.

APPENDICE 3

Correction de collimation

Nous déterminons expérimentalement la fonction $j_n(s)/c_e$, relative à la collimation linéaire ; pour $s > 0{,}04$ $\mathring{A}^{-1}$, $j_n(s)/c_e$ suit une variation en As^{-3}, où A est une constante. Nous nous proposons de calculer la fonction $i_n(s)/c_e$, relative à la collimation ponctuelle.

a) <u>Pour $s > 0{,}04\ \mathring{A}^{-1}$</u>, le calcul de la fonction $i_n(s)/c_e$ est immédiat, car (cf. éq. 23) :

$$\frac{i_n(s)}{c_e} = \frac{2}{\pi s} \qquad \frac{j_n(s)}{c_e} = \frac{2A}{\pi s^4}$$

b) <u>Pour $s < 0{,}04\ \mathring{A}^{-1}$</u>, nous utilisons l'équation 16 :

$$\frac{i_n(s)}{c_e} = -\frac{1}{\pi s} \frac{d}{ds} \int_0^{+\infty} \frac{j_n(\sqrt{s^2 + t^2})}{c_e} dt$$

Compte tenu de la variation asymptotique de $j_n(s)/c_e$, ceci s'écrit :

$$\frac{i_n(s)}{c_e} = -\frac{1}{\pi s} \frac{d}{ds} \int_0^{t=T} \frac{j_n(\sqrt{s^2 + t^2})}{c_e} dt - \frac{1}{s\pi} \frac{d}{ds} \int_{t=T}^{+\infty} A(s^2+t^2)^{-3/2} dt$$

en posant :

$$T = \left[(0{,}04)^2 - s^2 \right]^{1/2}$$

Le calcul se fait en deux parties ; nous calculons graphiquement la fonction h(s), dans l'intervalle $0 < s < 0{,}04\ \mathring{A}^{-1}$

$$h(s) = \Delta t \sum_0^T \frac{j_n(\sqrt{s^2 + t^2})}{c_e}$$

puis nous dérivons h(s) par une méthode numérique (méthode des cinq points). D'autre part, on peut intégrer puis dériver analytiquement le second terme figurant dans l'expression de $i_n(s)/c_e$.

D'où l'équation utilisée :

$$\frac{i_n(s)}{c_e} = -\frac{1}{\pi s} \frac{dh(s)}{ds} - \frac{A}{s^2\pi} \left[\frac{}{0{,}04(0{,}04^2 - s^2)^{\frac{1}{2}}} + \frac{2}{s} \left[\frac{(0{,}04 - s^2)^{\frac{1}{2}}}{0{,}04} - 1 \right] \right]$$

BIBLIOGRAPHIE

1) J.W. Mc. BAIN, W.W. LEE - Oil and soap., 20, 97 (1943)

2) J.W. Mc. BAIN - Trans. Far. Soc., 9, 99, (1913)

3) H. MUSTACCHI - Thèse, Strasbourg, 1959

4) V. LUZZATI, H. MUSTACCHI, A.E. SKOULIOS, F. HUSSON - Acta Cryst., 14 219, (1961)

5) V. LUZZATI, F. HUSSON - J. Cell Biol., 12, 207, (1962)

6) A.E. SKOULIOS, V. LUZZATI - Acta Cryst., 14, 278, (1961)

B. GALLOT, A.E. SKOULIOS, - Acta Cryst., 15, 826, (1962)

P.A. SPEGT, A.E. SKOULIOS - Acta Cryst., 16, 301, (1963)

7) P.A. SPEGT, A.E. SKOULIOS, V. LUZZATI - Acta Cryst., 14, 866, (1961)

J. VALLEE - Thèse de 3e Cycle, Strasbourg, 1963

8) J.M. VINCENT - Résultats non publiés

9) A.E. SKOULIOS, G. FINAZ - J. Chim. Phys., 59, 473, (1962)

10) J.E. HERZ - Thèse, Strasbourg, 1963

11) V. LUZZATI, J. WITZ, A. NICOLAIEFF - J. Mol. Biol., 3, 367, (1961) ; 3, 379, (1961)

12) M.L. CORRIN, W.D. HARKINS - J. Am. Chem. Soc., 69, 679, (1947)

13) H.B. KLEVENS - J. Am. Oil Chem. Soc., 30, 74, (1954)

14) B.D. FLOCKHART - J. Coll. Sci., 16, 484, (1954)

15) D. EAGLAND, F. FRANKS - Nature, 191, 1003, (1961)

16) P. EKWALL, - Z. Physik. Chem., A 61, 195, (1932)

17) K. HESS, H. KIESSIG, W. PHILIPOFF - Koll. Z., 88, 40, (1939)

18) E. TERMINASSIAN -SARAGA - J. Chim. Phys., 57, 10, (1960)

19) A.W. RALSTON, D.N EGGENBERGER, P.L. DU BROW - J. Am. Chem. Soc., 70, 977, (1948)

20) A. LOTTERMOSER, F. PUSCHEL - Koll. Z., 63, 175, (1933)

21) F. VAN DER VOORST VADER - Trans. Far. Soc., 57, 110 (1961)

22) B.D. FLOCKHART - J. Coll. Sci., 17, 305, (1962)

23) J. GRINDLEY, C.R. BURY - J. Chem. Soc., 679, (1929)

24) R.C. MURRAY, G.S. HARTLEY - Trans. Far. Soc., 31, 183, (1935)

25) K.J. MYSELS, C.I. DULIN - J. Coll. Sci., 104, 61, (1955)

26) Y. OOSHIKA - J. Coll. Sci., 9, 254, (1954)

K. SHINODA, K. KINOSHITA - Bull. Chem. Soc. Jap., 27, 73, (1954)

27) I. REICH - J. Phys. Chem., 62, 257, (1956)

28) C.A.J. HOEVE, G.C. BENSON - J. Phys. Chem., 61, 1149, (1957)

29) G.S. HARTLEY, D.F. RUNNICLES - Proc. Roy. Soc. London A 168, 420, (1938)

30) D. STIGTER - Rec. Trav. Chim., 73, 611 (1954)

31) J.W. Mc BAIN, M. TAYLOR - Z. Physik. Chem., 76, 179, (1911)

32) J.W. Mc BAIN, C.S. TALMON - Proc. Roy. Soc. London, A 97, 44, (1920)

33) J.W. Mc BAIN, O.A. HOFFMANN - J. Phys. Coll. Chem., 59, 39, (1949)

34) G.S. HARTLEY - Aqueous solutions of Paraffin-Chain Salts (Hermann et Cie, Paris, 1936)

35) G.S. HARTLEY, B. COLLIE, C.S. SAMIS - Trans. Far. Soc., 32, 795 (1936)

36) G.S. HARTLEY - Solutions of soap-like substances (Progress in Chemistry of fats and other lipids, p. 19 ; Pergamon Press, London, 1955)

37) J. STAUFF - Koll. Z., 96, 245, (1941)

38) P.A. WINSOR - Solvent Properties of Amphiphilic Compounds, (Butterworth, Londres, 1954)

39) W.D. HARKINS - J. Chem. Phys., 16, 156, (1948)

40) P. DEBYE - J. Phys. Coll. Chem., 53, I, (1949)

41) H.V. TARTAR - J. Coll. Sci., 14, 115, (1959)

42) P. DEBYE, E.W. ANACKER - Coll. Chem., 55, 644, (1951)

43) T.M. DOSCHER, K.J. MYSELS - J. Chem. Phys., 19, 254, (1951)

44) W. PRINS - Thèse, Leyde, 1955

45) L.J. PRINCEN, K.J. MYSELS - J. Coll. Sci., 12, 594, (1957)

46) D. STIGTER - J. Phys. Chem., 64, 842, (1960)

47) idem (35)

48) MALSH, G.S. HARTLEY - Z. Phys. Chem., 170, A 321, (1954)

49) J.N. PHILLIPS, K.J. MYSELS - J. Phys. Chem., 59, 325, (1955)

50) E. HUTCHINSON, J.C. MELROSE - Z. Phys. Chem. Frankfurt, 2, 363, (1954)

51) P.F. MINJLIEFF - Thèse, Utrecht, 1958

52) R.J. VETTER - J. Phys. Coll. Chem., 51, 262, (1947)

53) K. GRANATH - Acta Chem. Scand., 4, 103, (1950); 7, 297, (1953)

54) D. STIGTER, K.J. MYSELS - J. Chem. Phys., 59, 330, (1955)

55) R.W. KUTCHER, A.J. YURZHENKO - Koll. Zhur. SSSR, 15, 442 (1953)

56) P. EKWALL, O. PASSINEN - Acta Chem. Scand., 10, 215, (1956)

57) K. CHUYO, - Koll. Z., 175, 40, (1961)

58) K.G. GOTZ, K. HECKMANN, - J. Coll. Sci., 13, 266, (1958)
Z. Phys. Chem. 20, 42, (1959)

58) K.G. GOTZ - Thèse, Gottingen, (1960)

59) J.M. CORKILL, K.W. HERMANN - J. Phys. Chem., 67, 934, (1963)

60) B.D. FLOCKHART, G. GRAHAM - J. Coll. Sci., 8, 105, (1953)

61) E.W. HUGHES, W.M. SAWYER, J.R. VINOGRAD - J. Chem. Phys., 13, 131, (1945)

62) W.D. HARKINS, R.W. MATTOON, M.L. CORRIN - J. Am. Chem. Soc., 68, 221 (1946)

63) R.W. MATTOON, R.S. STEARNS, W.D. HARKINS - J. Chem. Phys., 16, 644, (1948)

64) M.L. CORRIN - J. Chem. Phys., 16, 844, (1948)

65) E.W. HUGHES - Nature, 165, 1017, (1950)

66) G.W. BRADY - J. Chem. Phys., 19, 1547, (1951)

67) ANDERSON, CARPENTER, - J. Am. Chem. Soc., 75, 850, (1953)

68) J. STAUFF - Kolloid Chemie (Springer Verlag, Berlin 1960 ; cf. p. 545 et suivantes)

69) A. GUINIER, G. FOURNET - Small Angles Scatérting of X Rays (J. Wiley and Sons. New-York 1955)

70) V. LUZZATI - Acta Cryst., 13, 939, (1960)

71) A. GUINIER, G. FOURNET - J. Phys. Radium, 8, 345, (1947)

72) V. LUZZATI, J. WITZ, R. BARO (sous presse (J. Phys.)

73) V. LUZZATI, R. BARO - J. Phys. Radium, 22, 186A, (1961)

74) H.N. TARTAR, K.A. WRIGHT - J. Am. Chem. Soc., 61, 544, (1939)

75) A. CORNISH, - Z. Phys. Chem., 76, 210 (1911)

76) A.K. DOOLITTLE - J. Appl. Phys., 22, 1471, (1951)

77) V. LUZZATI, J. WITZ, A. NICOLAIEFF - J. Mol. Biol., 3, 367, (1961)

78) P.W. SCHMIDT - Acta Cryst., 8, 772 (1955)

79) G.N. WATSON - A Treatise on the theory of Bessel Functions. (Cambridge University press, 1952).

Propositions données par la Faculté :

« Quelques applications de la diffraction des électrons lents à l'étude de surfaces. »

Strasbourg, le 22 octobre 1963
Le Président de Thèse,

signé : S. GOLDSZTAUB

Vu, 22 octobre 1963
LE DOYEN,

signé : G. MILLOT

Vu et permis d'imprimer
Strasbourg, le 23 octobre 1963
Le Recteur de l'Académie de Strasbourg
Président du Conseil de l'Université,

signé : J.F. ANGELLOZ